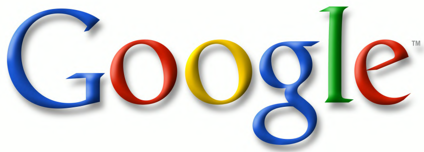
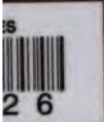










Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1881.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1882.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

E. Erdmann, W. Feufsner, C. Hell, H. Klinger,
E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski,
G. Schultz

herausgegeben von

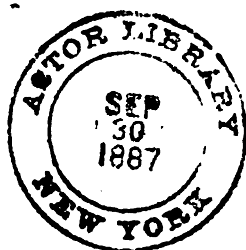
F. Fittica.

Für 1881.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1883.


ASTOR LIBRARY
SEP
30
1887
NEW YORK

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Dr. Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann und Dr. Fittica (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Feufsner (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amidoverbindungen), Dr. Schultz (Diazo- und Azoverbindungen, Alkohole, Phenole), Dr. Fittica (Aldehyde, Ketone, Campher, Chi-

none), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Fittica und Dr. Merling (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Klinger (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Fittica (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Klinger und Dr. Breuer (anorganischer Theil) und Dr. Erdmann (organischer Theil);

die technische Chemie von Dr. Fittica;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Aus der Reihe der Lebenden sind im Jahre 1881 folgende Chemiker ausgeschieden:

B. Aronheim (gest. April 1881), A. Bobierre (geb. 1823, gest. 1881), R. Ch. Boettger (geb. 28. April 1806, gest. 29. April 1881), E. Boutmy (gest. Nov. 1881), R. C. Clapham (geb. 1823, gest. 22. Dec. 1881), J. Cohen (gest. März 1881), E. H. St.-Claire Deville (geb. 11. März 1818, gest. 1. Juli 1881), Dubrunfaut (geb. 1797, gest. 7. Nov. 1881), R. Gerstl (geb. 1845, gest. 23. Juli 1881), W. Hallwachs (gest. Mai 1881), J. F. Kuhlmann Sohn (geb. 1841, gest. 2. Aug. 1881), K. J. Kuhlmann (geb. 23. Mai 1803, gest. 26. Januar 1881), G. Magatti (gest. 10. Aug. 1881), L. C. Marquart (geb. 29. März 1804, gest. 10. Mai 1881), Th. J. Pelouze (geb. 11. Febr. 1807, gest. 4. März 1881), Isidor Pierre (gest. Dec. 1881), F. Selmi (gest. Sept. 1881), General F. v. Uchatius (Erfinder der Stahlbronze, geb. 20. Oct. 1811, gest. 4. Juni 1881), F. Weber (gest. 8. Nov. 1881), W. Weith (geb. 9. Mai 1846, gest. 29. Nov. 1881), A. Wischnegradsky.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalish-chemische Untersuchungen:

Thermisch-chemische Untersuchungen : siehe S. 1072.

Elektrisch-chemische Untersuchungen :

Magnetisch-chemische Untersuchungen:

Optisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Allgemeines:

Metalloïde:

Organische Chemie.

Halogenverbindungen der Fettreihe:

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe:

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo:

Alkohole der Fettreihe:

Aldehyde der Fettreihe:

Aldehyde der aromatischen Reihe:

Ketone:

Säuren der Fettreihe:

Säuren der aromatischen Reihe:

Sulfosäuren der Fettreihe:

Sulfosäuren der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Thierchemie:

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Photographie:

Mineralogie.

Allgemeines:

Metalle:

Telluride; Selenosulfuride; Arsenosulfuride; einfache Sulfuride; Sulfosalze:

Oxyde; Hydroxyde und Oxydhydrate:

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

geklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

:ad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.

iem. J. „ : American Chemical Journal; edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.

bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts“. — London.

iem. Pharm. „ : Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

iem. „ : Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

im. phys. „ : Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

n. „ : Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

iys. „ : Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.

iys. Beibl. „ : Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.

éerland. „ : Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Pharm. „ : Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

ph. nat. „ : Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.

edeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Hütt. Ztg. „ : Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Acad. Ber. „ : Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

soc. chim. „ : Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. Ph. de Clermont, P. T. Clève, Ch. Friedel,

C. Girard, A. Henninger, F. de Blanc, W. Oechsner, A. Pabst, G. Salet, Th. Schneider, M. Wassermann, E. Willm, A. Wurtz. Secretaire de la rédaction : M. Th. Schneider.

Chem. Centr. bedeutet : Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News " : Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. " : The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. " : Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. " : Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. " : Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von E. W. Benecke, C. Klein u. H. Rosenbusch. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von E. Erdmann, W. Feufsner, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, herausgegeben von F. Fittica. — Giefsen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. „ : Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Y. Acad. Ann. bedeutet : Annals of the New-York Academy of Sciences. — New-York.

Pharm. J. Trans. bedeutet : Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ : The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Rep. Br. Assoc. „ : Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ : Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Johanson.

Sill. Am. J. „ : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Württemb. Jahresh. „ : Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet : Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ : Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Zeitschr. Kryst. „ : Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zeitschr. physiol. Chem. „ : Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daſs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,02 [1]	Jod	J=127	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 ? [2]	Kalium	K=39	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=13,8	Kupfer	Cu=63,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thulium	Tm=170,7 [6]
Cer	Ce=92 [3]	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=240 [7]
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=95 [4]	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=166 [5]	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Ytterbium	Yb=173 [8]
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Ruthenium	Ru=104	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Sauerstoff	O=16	Zirkonium	Zr=90

[1]) Nach Untersuchungen von J. W. Mallet. — [2]) Siehe diesen JB. S. 3. — [3]) Ceriumoxydul CeO; JB. f. 1880, 294. — [4]) Didymoxydul DiO; JB. f. 1880, 294. — [5]) Siehe JB. f. 1880, 304. — [6]) Thuliumoxyd Tm_2O_3; JB. f. 1880, 304. — [7]) Siehe diesen JB. S. 4. — [8]) Ytterbinerde Yb_2O_3; JB. f. 1880, 300.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaafse:

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse:

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm	Kubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Kubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte:

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal		

Berichtigungen.

Im Register f. 1867 bis 1876.

S. 714 links Z. 20 v. u. statt Wasserstoffhyperoxyd lies Wasserstoffsuperoxyd.

Im JB. f. 1876.

S. 416 Anm. (4) und (6) statt 1875 lies 1874.

Im JB. f. 1877.

S. 486 Anm. (4) statt 709 lies 696.

Im JB. f. 1878.

S. 737 Z. 3 v. o. statt $C_8H_{16}O_4$ lies $C_9H_{16}O_4$.
S. 1239 Z. 2 v. o. statt Skurruvuselo lies Skurruvuselv.
S. 1247 Z. 1 v. o. statt Astrophillit lies Astrophyllit.
S. 1500 links Z. 13 v. o. statt Silaonit : Zus. 1202, Krystallf. 1204 lies
Silaonit Zus. 1202.
Silvanit Krystallf. 1204.

Im JB. f. 1879.

S. 54 Z. 11 v. u. statt $C_{14}H_8O_4$ lies $(C_{14}H_8O_4)_2$.
S. 447 Z. 9 v. u. statt $C_{23}H_{21}N_2Cl$, H_2O lies $C_{23}H_{21}$, N_2Cl, HCl, H_2O.
S. 1186 Z. 7 v. u. statt Huitjuco lies Huitzuco.
S. 1268 Z. 11 v. o. ist bei J. Lefort das Citat zu machen : Monit. scientif. [3] 10, 731.
S. 1367 rechts Z. 8 v. o. statt Iscymolsulfos. lies Isocymolsulfos.

Im JB. f. 1880.

S. XII Z. 3 v. o. statt Melekularwärme lies Molekularwärme.
S. 218 Z. 8 v. u. statt Carneluti lies Carnelutti.
S. 443 Z. 10 v. u. statt Dimetha- lies Dimeta-.
S. 674 Anm. (1) statt 1055 lies 1085.
S. 1001 Anm. (1) statt 1878 lies 1874.
S. 1004 Marginaltitel statt Canthariden lies Cantharidin.
S. 1125 Z. 11 v. u. statt Sehni lies Selmi.
S. 1133 Z. 2 v. u. statt *Fleirch-* lies *Fleisch-* und Z. 11 v. unten statt *Substnnzen* lies *Substanzen*.
S. 1439 Z. 12 v. o. statt Kugelbad lies Kuchelbad.
S. 1445 Anm. (5) statt Compt. rend. 80 lies Compt. rend. 90.
S. 1513 Z. 7 v. u. Spalte für N statt 0,2140 lies 0,2240.
S. 1517 Z. 8 v. u. Spalte für Y statt 0,85 lies 0,58.

Im JB. f. 1881.

S. 29 Z. 15 und 16 v. o. statt Calciumformitat lies Calciumformiat.
S. 31 Z. 14 v. o. statt 12) lies 11).
S. 55 Anm. Z. 2 v. u. statt führter lies führten.
S. 76 Z. 8 bis 11 v. o. ist zu lesen :

bei der 0,66487 procentigen Lösung	0,00000768	$\frac{cm^2}{sec.}$
„ „ 5,8506 „ „	0,00000808	
„ „ 17,695 „ „	0,00000889	

S. 225 Z. 1 v. u. statt Niekels lies Nickels.
S. 231 Z. 11 v. u. statt wascht lies wäscht.
S. 257 Z. 4 v. o. statt *Luteopyrophosphat* lies *Luteokobaltpyrophosphat*.
S. 282 Z. 12 v. o. statt WoO_3 lies MoO_3.
S. 331 Z. 9 v. o. und Marginaltitel statt Ammoniumcarbonat lies Ammoniumcarbamat.
S. 334 Z. 2 v. u. satt dafs lies dafs sich.
S. 345 Z. 2 v. u. statt Aluminiumchlorid lies Aluminiumbromid.
S. 387 Z. 15 v. o. nach Lagermark's schalte ein : fanden Sie.
S. 389 Z. 2 v. o. statt erhalten lies verwandeln.
S. 390 Anm. (3) statt 1874 lies 1873 und Z. 13 v. u. statt NO? lies NO_2?.
S. 440 Z. 4 v. o. statt Anhydroanilid lies Anhydroxanilid.
S. 459 Z. 15 v. o. statt Trimethylqhenylammo- lies Trimethylphenylammo-.
S. 545 Z. 1 v. u. statt *Trichlorchinonimid* lies *Trichlorchinonchlorimid*.
S. 586 Z. 5 v. o. statt Henriot lies Hanriot.
S. 654 Marginaltitel statt Benzol lies Benzil.
S. 714 Z. 5 v. u. statt *Malleïnsäureanhydrid* lies Maleïnsäureanhydrid.
S. 731 Z. 6 v. o. statt Brnezweinsäure lies Brenzweinsäure.
S. 881 Z. 8 v. u. statt Dinitronaphtolsäure lies Dinitronaphtolsulfosäure und Z. 2 v. u. statt Dinitronaphtolsufosäure lies Dinitronaphtolsulfosäure.
S. 923 Marginaltitel statt Methyldichinolin lies Methylchinolin.
S. 946 Z. 15 v. o. statt mysporoïdes lies myoporoïdes.
S. 1086 Z. 12 v. o. statt nnd lies und.
S. 1095 Z. 17 u. 16 v. u. statt Molekularmenge lies Molekularwärme.
S. 1174 Anm. (4) statt Dagendorff lies Dragendorff.
S. 1297 Z. 13 v. o. statt Planzennahrung lies Pflanzennahrung.
S. 1302 Z. 5 v. o. statt was lies war.
S. 1315 Z. 7 v. u. statt Wasserstff lies Wasserstoff.
S. 1423 Z. 4 v. o. : Von den beiden Spalten H_2O bezieht sich die erstere auf *hygroskopisches*, die zweite auf *chemisch gebundenes* Wasser.



Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

O. Lehmann (1) weist weiter (2) darauf hin, wie vortheilhaft *mikrokrystallographische Untersuchungen* für den analysirenden Chemiker und damit für die Wissenschaft sowohl wie auch für die Praxis werden können. Er beschreibt eingehend ein zu solchen Untersuchungen geeignetes uud von Ihm thatsächlich benutztes Instrument. Ferner spricht Derselbe die Absicht aus, nach und nach alle Ihm zu Gebot stehenden Substanzen in dieser Weise zu untersuchen und die Ergebnisse schliefslich systematisch zusammenzustellen, so dafs sie direkt zu einer Art chemischer Analyse, *Krystallanalyse,* verwerthbar wären, welche sich ganz ähnlich den Bestimmungsmethoden der Botaniker und Zoologen in erster Linie auf morphologische Eigenschaften gründet. Hiernach liefert Lehmann (3) einige Beiträge zu diesem Werke (4).

A. Loir (5) berichtet über das schon vor geraumer Zeit von Delavalle, de Senarmont und Pasteur beobachtete Phänomen der *Wiederausbildung verletzter Krystalle* mittelst

(1) Ann. Phys. [2] **12**, 506 bis 522, mit Abbildungen. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 4. — (3) Zeitschr. Kryst. **6**, 48 bis 66, mit zahlreichen Abbildungen. — (4) Siehe diesen JB. bei den betreffenden einzelnen chemischen Verbindungen. — (5) Compt. rend. **92**, 1166.

Hineinlegen in eine entsprechende Mutterlauge. Er hat teressanter Weise beobachtet, dafs ein *Alaun*krystall, von d Ecken abgebrochen oder dessen Kanten angefeilt waren, in e Lösung von Chromalaun gelegt, die verletzten Stellen ga regelmäfsig mit der Chromverbindung ausfüllt. Später wäc dann der ganze Krystall durch eine Auflagerung von Chro alaun. Vorher verletzte Alaunkrystalle wachsen rascher Alaun- oder Chromalaunlösungen) als unverletzte. Legt man eine Alaun-oder Chromalaunlösung neben einem *kubischen* Ala krystall einen oktaëdrischen, so wächst jener rascher als die (ungefähr um das neunfache); welche Eigenthümlichkeit L durch den Umstand erklärt, dafs ein kubischer Krystall als stark abgestutzter anzusehen sei, welcher in Folge dieser V letzung rascher als der gewöhnliche wachse. Umgekehrt wäc übrigens in einer kubische Krystalle gebenden Alaunlösung Oktaëder rascher als ein Kubus. Ein kubisch-oktaëdrisc Krystall von Alaun wächst in einer Chromalaunlösung anfängli nur an seinen kubischen Flächen.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

In einigen sehr lesenswerthen Aufsätzen giebt H. Kolbe (Beiträge zur *Entwicklungsgeschichte* der *theoretischen Chemie.*

F. W. Clarke (2) hat einen Aufsatz über das *Studi der Chemie* und verwandter Wissenschaften in den vereinigt Staaten von *Nordamerika* verfafst, worüber F. Fittica (berichtet.

W. Crookes (4) bespricht die *Constitution der Mater* den festen, flüssigen, gasförmigen und *ultragasförmigen* Zusta Die Gasform ist ein Zustand, welcher vor Allem von den Z

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 305, 353, 497. — (2) Circulars of informati of the bureau of education, Washington 1881. — (3) Chemikerzeit. 18 971. — (4) Ann. chim. phys. [5] **23**, 378 bis 384.

stammenstöſsen der Moleküle abhängt. Die Materie in dem vierten Zustand ist das Ergebniſs der Ausdehnung der Gase. In Folge einer starken Verdünnung wird die freie Bahn der Moleküle so groſs, daſs in einer gegebenen Zeit die Zusammenstöſse vernachlässigt werden können im Verhältniſs zu den nicht mehr erfolgenden Begegnungen. Das Molekül kann ungehindert seinen eigenen Bewegungen gehorchen, und wenn der mittlere Abstand der Stöſse den Dimensionen des Gefäſses vergleichbar wird, so sind die Eigenschaften, welche den Gaszustand bedingen, auf ein Minimum herabgedrückt; die Materie geht sonach in den ultragasförmigen Zustand über. Zwischen dem dritten und vierten Zustand besteht keine genaue Grenzlinie, ebensowenig wie eine solche zwischen den festen und flüssigen Körpern oder dem Flüssigkeitszustand und Gaszustand besteht, sondern sich die Zustände unmerklich vermengen beim Uebergang des einen in den anderen. Das unfühlbare, unsichtbare, schwer wahrnehmbare Molekül ist die einzige wahre Materie, und das was wir Materie nennen besteht in nichts mehr und nichts weniger als in der Wirkung der Bewegung der Moleküle auf unsere Sinne. Bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes würde jede intermolekulare Bewegung verschwinden und wiewohl noch „ein man weiſs nicht was“ zurückbliebe mit den Eigenschaften der Trägheit und des Gewichts, so würde doch die uns bekannte Materie aufhören zu bestehen.

J. B. Hannay (1) unterscheidet *vier Zustände der Materie*, den festen, den flüssigen, den dampfförmigen und den gasförmigen; der vorletzte ist durch Druck allein veränderlich, der letzte nicht; Gase sind Lösungsmittel für feste Körper, Dämpfe nicht.

Die Arbeit von J. P. Cooke (2) über die Bestimmung des *Atomgewichts* des *Antimons* ist auch an einem anderen Orte (3) erwähnt worden. Die Zahl 120 für dasselbe entstammt einem Mittel aus 5 Analysen, zu welchen Antimonbromür ver-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 408 bis 413. — (2) JB. f. 1880, 333. — (3) Am. Acad. Proc. 1881; Chem. News **44**, 245.

braucht wurde, welches einerseits durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, andererseits mittelst Sublimation gereinigt worden war. Die analytischen Daten schwankten zwischen Sb gleich 119,98 und Sb gleich 120,02.

Nach Bohuslav Brauner (1) folgt aus dem Molekularvolum der Beryllerde, demjenigen ihres Sulfats, der Molekularwärme der Erde, der Atomwärme des darin enthaltenen Sauerstoffs und aus dem chemischen Charakter des Berylliums mit gröfster Wahrscheinlichkeit, dafs das *Atom des Berylliums* = 9,1 und sein Oxyd BeO sei, wonach das Beryllium, ebenso wie 11 andere Elemente mit kleinem Atomgewicht, nämlich : B, C, Mg, Al, Si, P, S und H, O, N, F (in festen Verbindungen), eine Ausnahme von der Dulong-Petit'schen Regel bilde (2).

Dewar und A. Scott (3) fanden durch eine vollständige Analyse von Silberpermanganat, für Ag = 108 und O = 16, das *Atomgewicht des Mangans* zu 55,51; 54,04; 54,45; die Analyse von reinem Manganperoxyd gab 53,6 und 53,3.

Cl. Zimmermann (4) untersuchte die Dampfdichten des *Uranbromids* und *-chlorids*, wobei Er zu dem Resultate kam, dafs das *Atomgewicht* des *Urans* gleich 240 zu setzen sei. Das bereits von Herman (5) studirte Bromid UBr_4 wird zweckmäfsig auf die Weise dargestellt, dafs man *Uranoxyduloxyd* nach dem Vermischen mit Kohle in einer schwer schmelzbaren Glasröhre zunächst trocknet (durch gelindes Erwärmen mittelst des Verbrennungsofens), nachdem vor die Substanz Glaswolle gebracht wurde; sodann das Rohr mit Kohlensäure füllt und nun nach Erhitzen der Uran-Schicht mit Kohlensäure beladene Bromdämpfe über diese leitet, zu welchem Ende man letzteres Gas durch ein Gefäfs mit Brom streichen läfst. Das Brom mufs sorgfältig vorher durch Destillation über Bromkalium, Mangansuperoxyd und Phosphorpentoxyd gereinigt sein. Das entstandene Uranbromid setzt sich an den kälteren Theil der Röhre

(1) Ber. 1881, 53 bis 58; Phil. Mag. [5] **11**, 65 bis 71. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 4; f. 1879, 18. — (3) Ann. Phys. Beibl. **5**, 817. — (4) Ber. 1881, 1934. — (5) JB. f. 1861, 260.

in Form von bräunlichen bis schwarzbraunen Schichten an; es ist sehr hygroskopisch und mufs daher sowohl für die Analyse als auch Dampfdichtebestimmung in kleinen geschlossenen Röhren abgewogen werden, die vorher mit dem Diamanten anzuritzen und später mit einem heifsen Glasstab zu zersprengen sind. Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach der von Vict. Meyer (1) beschriebenen Verdrängungsmethode vorgenommen mit der Modification, dafs das Glasrohr, welches die Substanz aufnahm, zuvor mit Stickstoff (aus Luft mittelst glühendem Kupfer bereitet) gefüllt wurde, welcher durch Chlorcalcium und danach Phosphorpentoxyd getrocknet war. Das *Urantetrabromid* verdampft bei der Rothgluth eines Perrot'schen Ofens, welcher zum Erhitzen diente, ohne Dissociation; es wurden folgende Resultate erhalten :

Angew.	Substanzmenge	Vol.	Temp.	B	Gefundene Dichte
	g	ccm		mm	
1)	0,1528	7,3	28°	723,92	19,50
2)	0,0970	4,6	25°	723,92	19,33
3)	0,1308	6,3	28°	723,915	19,34
4)	0,1332	6,2	24°	723,92	19,58
5)	0,0859	4,1	27,5°	724,9	19,44
6)	0,1120	5,3	27°	723,92	19,58

Die theoretische Dichte für U = 240 ist gleich 19,36. — *Uranchlorid (Urantetrachlorid)* UCl_4, nach einer Vorschrift von Peligot dargestellt, enthält Uranpentachlorid (2), welches Gemenge indefs durch Schmelzen im Kohlensäurestrom in reines Urantetrachlorid sich verwandelt; dasselbe ergab bei der Dampfdichtebestimmung folgende Resultate :

Angew.	Substanzmenge	Vol.	Temp.	B	Gefundene Dichte
	g	ccm		mm	
1)	0,0848	6,0	28°	719,9324	13,24
2)	0,0820	5,8	28°	713,942	13,36
3)	0,0888	6,2	27°	716,9424	13,40
4)	0,0763	5,4	29°	719,9324	13,31.

Die theoretische Dichte für U = 240 ist gleich 13,21.

(1) JB. f. 1878, 30 ff. — (2) JB. f. 1874, 284.

M. Fileti (1) überzeugte sich, dafs die von Odling (2) beobachtete Dissociation des *Quecksilberchlorür*dampfs nicht stattfindet, wenn letzterer mit Chloriddampf gemischt ist, sondern dafs dann die vergoldete Aufsenfläche eines eingeführten gekühlten Kupferrohres unamalgamirt bleibt. Die hiernach mittelst des Apparates von V. Meyer in einer Quecksilberchloridatmosphäre ausgeführte Dichtebestimmung des Quecksilberchlorürdampfs lieferte die Zahlen 8,01 und 8,30. Die *Molekularformel* HgCl verlangt 8,14.

O. W. Huntington (3) bestimmte im Cadmiumbromid das Brom als Silberbromid und fand auf 2 . 80,00 Brom als *Atomgewicht* des *Cadmiums* 112,31.

K. Seubert (4) hat aus zahlreichen Analysen der Doppelsalze des Platintetrachlorids mit Ammoniumchlorid und mit Kaliumchlorid für das Atomgewicht des *Platins* den Werth 194,46 gefunden wenn H = 1. Nunmehr nimmt das Platin in der Reihe Ir (5) = 193,74 < Pt = 194,46 < Au = 196,2 die Stelle ein, die ihm nach seinen Eigenschaften zukommt, soweit diese als Function des Atomgewichts heute angesehen werden.

F. W. Clarke (6) hat durch eine Wiederberechnung der *Atomgewichte der Elemente* aus allen vertrauenswerthen Bestimmungen die folgenden Durchschnittswerthe erhalten. Elemente wie Philippium, Decipium, Thulium, Samarium u. s. w. blieben als nicht hinreichend genau bekannt unberücksichtigt.

(1) Gazz. chim. ital. 1881, **11**, 341 bis 346. — (2) JB. f. 1864, 280. — (3) Chem. News **44**, 270; Am. Acad. Proc. 1881. — (4) Ber. 1881, 865 bis 873; Ann. Chem. **207**, 1 bis 50. — (5) JB. f. 1878, 316. — (6) Phil. Mag. [5] **12**, 101 bis 112; Am. Chem. J. **3**, 263.

Atomgewichtstabelle:

Element	H = 1	O = 16	Element	H = 1	O = 16
Wasserstoff	1,0000	1,0023	Bor	10,941	10,966
Fluor	18,984	19,027	Aluminium	27,009	27,075
Chlor	35,370	35,451	Gallium	68,854	68,963
Brom	79,768	79,951	Indium	113,398	113,659
Jod	126,557	126,848	Stickstoff	14,021	14,029
Lithium	7,0073	7,0235	Antimon	119,955	120,231
Beryllium	9,085	9,106	Wismuth	207,523	208,001
Magnesium	23,959	24,014	Columbium	94(etwa)	94(etwa)
Zink	64,905	65,054	Tantal	182,144	182,562
Natrium	22,998	23,051	Scandium	43,980	44,081
Kalium	39,019	39,109	Yttrium	89,816	90,023
Rubidium	85,251	85,529	Erbium	165,891	166,273
Cäsium	132,583	132,918	Ytterbium	172,761	173,158
Silber	197,675	107,023	Cerium	140,424	140,747
Thallium	203,715	204,183	Lanthan	138,526	138,844
Phosphor	30,958	31,029	Didym	144,573	144,906
Vanadium	51,256	51,373	Kohlenstoff	11,9736	12,0011
Arsen	74,918	75,090	Silicium	28,195	28,260
Cadmium	111,770	112,027	Titan	49,846	49,961
Quecksilber	199,712	200,171	Zirkonium	89,367	89,573
Calcium	39,990	40,082	Zinn	117,698	117,968
Strontium	87,374	87,575	Thorium	233,414	233,951
Baryum	136,763	137,007	Platin	194,415	194,867
Blei	206,471	206,946	Iridium	192,651	193,094
Sauerstoff	15,9633	16,0000	Osmium	198,494	198,951
Schwefel	31,984	32,074	Palladium	105,737	105,981
Selen	78,797	78,978	Rhodium	104,055	104,285
Tellur	127,960	128,254	Ruthenium	104,217	104,457
Chrom	52,009	52,129	Gold	196,155	196,606
Molybdän	95,527	95,747			
Wolfram	183,610	184,032			
Uran	238,482	239,030			
Mangan	53,906	54,029			
Eisen	55,913	56,042			
Nickel	57,928	58,062			
Kobalt	58,887	59,023			
Kupfer	63,173	63,318			

M. Gerber (1) hat herausgebracht, dafs man bei der Eintheilung der *Elemente* in Gruppen (einwerthige, zwei- und vierwerthige, drei- und fünfwerthige und solche, welche zugleich die Oxyde RO und R_2O_3 bilden) für jede eine Constante findet, welche mit einer variablen ganzen Zahl multiplicirt, ungefähr das *Atomgewicht* des betreffenden Elementes giebt. In der

(1) Chem. News **42**, 242.

Gruppe der einwerthigen Körper zum Beispiel hat Er für die Alkalien die Constante 0,769 aufgestellt, die mit 9 multiplicirt ungefähr das Atomgewicht des Lithiums, mit 172 ungefähr das des Cäsiums giebt.

D. Mendelejeff (1) hat rücksichtlich der Einreihung der neu entdeckten *Gadolinit*metalle : *Scandium* (2) und *Ytterbium* (3) dem *periodischen System* der *Elemente* (4) in folgender neuen Tabelle Rechnung getragen :

			Periode : I	II	III	IV	V	VI
R_2O	I		Li 7	K 39	Rb 85	Cs 133	—	—
RO	II		Be 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
R_2O_3	III		B 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	—
RO_2	IV	(H_4C)	C 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	—	Th 231
R_2O_5	V	(H_3N)	N 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	
RO_3	VI	(H_2O)	O 16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	U 240
R_2O_7	VII	(HF)	F 19	Mn 55	—	—		—
RO_4				Te 56	Ru 103	—	Os 192?	—
	VIII			Co 58	Rh 104	—	Ir 193	—
				Ni 59	Pd 106	—	Pt 195	—
R_2O	I	H 1	Na 23	Cu 63	Ag 108	—	Au 196	—
RO	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	—	Hg 200	—
R_2O_3	III		Al 27	Ga 69	In 113	—	Tl 204	—
RO_2	IV	(H_4R)	Si 28	?? 72	Sn 118	—	Pb 206	—
R_2O_5	V	(H_3R)	P 31	As 75	Sb 120	—	Bi 209	—
RO_3	VI	(H_2R)	S 32	Se 79	Te 125?	—	—	—
R_2O_7	VII	(HR)	Cl 35,5	Br 80	J. 127	—	—	—

Die Einwendungen von Nilson und Pettersson (5) gegen Sein System weist Mendelejeff zurück.

Fedorow (6) machte einen Versuch, die *Atomgewichte* der *Elemente* unter ein Gesetz zu bringen.

E. Dorn (7) hat die Bestimmung der absoluten *Gröfse der Gasmoleküle* versucht. Bezeichnet für ein Gas σ den Durchmesser der Molekularsphäre (gleich der kürzesten Entfernung,

(1) Ber. 1881, 2821 (Ausz.). — (2) JB. f. 1880, 302. — (3) JB. f. 1880, 300. — (4) JB. f. 1871, 6. — (5) JB. f. 1880, 4. — (6) Ber. 1881, 1700 (Ref.), aus russ. phys.-chem. Ges. 1881, **1**, 245; Bull. soc. chim. [2] **36**, 559. — (7) Ann. Phys. [2] **13**, 378 bis 382.

bis zu der sich die Centren zweier Moleküle nähern können), $\mathfrak{v}$ denjenigen Bruchtheil der Volumeinheit, welcher von den Molekularsphären der darin enthaltenen Gasmoleküle eingenommen wird, endlich L die molekulare Weglänge, so liefert die kinetische Gastheorie die Formel (1) $\sigma = 6\sqrt{2}\,\mathfrak{v}\,L$. Da sich die molekulare Weglänge aus dem Reibungscoëfficienten mit hinreichender Sicherheit berechnen läfst, so wird man σ finden können, wenn die Ermittelung von $\mathfrak{v}$ gelingt. Eine obere Grenze dieser Gröfse gewinnt Loschmidt für coërcible Gase in dem Verdichtungscoëfficienten, womit Er den Quotienten der Dichtigkeiten im flüssigen und gasförmigen Zustande bezeichnet, während van der Waals einen der Wirklichkeit wahrscheinlich näher kommenden Werth aus den Abweichungen vom Boyle-Charles'schen Gesetze herleitet. Dorn's Versuch beruht auf einer Benutzung der Diëlectricitätsconstante der Gase. Derselbe findet hiernach folgende Durchmesser der Molekularsphäre, welchen zur Vergleichung die von van der Waals nach Seiner eigenen und die von O. E. Meyer nach der Loschmidt'schen Methode berechneten Werthe beigefügt sind :

Gas	Formel	$10^7\,\sigma$ in Millimetern :		
		Dorn	van der Waals	O. E. Meyer
Atm. Luft . . .	—	1,6	3,0	—
Kohlensäure . .	CO_2	1,8	1,8	11,4
Wasserstoff . . .	H_2	1,4	1,4	—
Kohlenoxyd . .	CO	1,9	—	—
Stickoxydul . .	N_2O	1,8	—	11,8
Oelbild. Gas . .	C_2H_4	2,1	—	—
Sumpfgas . . .	CH_4	2,3	—	—
Schweflige Säure .	SO_2	6,9	—	8,0

De Heen (2) gründet die Bestimmung der wirklichen *Dimensionen der Moleküle* auf die Erscheinungen der Capillarität und berechnet für *Wasser* den Durchmesser des Mole-

(1) O. E. Meyer, kinetische Theorie der Gase, S. 224 giebt zugleich auch die einschlägige Literatur. — (2) Ann. Phys. Beibl. **5**, 104, aus Ann. de la Soc. scient. de Bruxelles 1880, **4**, 3 pp. Sep.

küls zu $75 . 10^{-9}$ und die Anzahl der Moleküle in 1 cmm zu $25 . 10^{18}$. — Derselbe (1) berechnet nach einer anderen Methode für Wasser r = 0,00000019 mm (2). Als Mittelwerth ergiebt sich 0,000000227. Für Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff finden sich die entsprechenden Werthe nach der älteren Methode $237 . 10^{-9}$; $119 . 10^{-9}$; $200 . 10^{-9}$; nach der neueren $690 . 10^{-9}$; $386 . 10^{-9}$; $820 . 10^{-9}$.

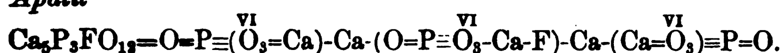
H. Kolbe (3) erhebt Einsprache gegen einige in Lossen's (4) Abhandlung über die *Vertheilung der Atome in der Molekel* vorkommende Entstellungen und Verdrehungen Seiner Worte und Seiner Ansichten.

Th. Salzer (5) macht bezüglich des *Krystallwassergehalts verschiedener Salze* auf die Gesetzmäfsigkeit aufmerksam, dafs das neutrale Salz im Stande ist, mehr Moleküle Krystallwasser zu binden, als das oder die betreffenden sauren Salze.

J. W. Mallet (6) theilt neue Untersuchungen (7) über die *Fluorwasserstoffsäure* betreffs ihres *Molekulargewichts* mit. Die Säure wurde zur Bestimmung des letzteren aus reinem Greenland-Kryolith bereitet derart, dafs dieser zunächst einige Zeit auf 300° erhitzt wurde, ehe er mit der Schwefelsäure (95- bis 96 procentiger, welcher noch etwas Anhydrid zugefügt wurde) in Berührung kam. Die Destillation der Substanzen geschah, nachdem während einiger Stunden trockne Luft durch das Gemisch geleitet war, aus einer Bleiretorte in bleierne Gefäfse. Der Kolben, worin die Wägung des Dampfes vorgenommen wurde, bestand aus böhmischem Glase, das mittelst Paraffin im Innern völlig überzogen war; der Inhalt wurde mittelst Wasser von 30° ins Sieden gebracht. Es ergab sich die interessante Zahl von 39,32 für das Molekulargewicht des *Fluorwasserstoffs,* so dafs derselbe hiernach die Formel H_2F_2 besitzen

(1) Beibl. Ann. Phys. **5**, 857, aus Ann. de la Soc. scient. de Bruxelles 1881, **5**, 84 bis 87. — (2) Der von Herwig JB. f. 1878, 9 gegebene Werth ist nur halb so grofs. — (3) J. pr. Chem. [2] **23**, 489 bis 496. — (4) JB. f. 1879, 5. — (5) Chemikerzeit. 1881, **5**, 460. — (6) Am. Chem. J. **3**, 189; Chem. News **44**, 164. — (7) Vgl. Gore, JB. f. 1869, 225.

und das *Fluor* vielleicht als dreiwerthig betrachtet werden mufs (H_2F_2 = H-F=F-H). Hiernach kämen vielleicht folgenden Körpern folgende *Constitutionsformeln* zu: *Fluorwasserstoffkalium* KHF_2 = K-F=F-H; *Borfluorkalium* KBF_4 = (-F=F-)=B-F=F-K; *Kieselfluorkalium* K_2SiF_6 = (-F=F-)=Si=(-F=F-K)$_2$; *Tantalfluorkalium* K_2TaF_7 = $\overset{I}{F_3}$≡Ta=(-F=F-K)$_2$; *Fluoroxyniobkalium* K_2NbF_5O = (=O, F-)Nb=(-F=F-K)$_2$ und K_3NbF_6O = O=Nb≡(-F=F-K)$_3$; *Fluoroxywolframkalium* $K_2WF_4O_2$ = O_2≡W=(-F=F-K)$_2$; *Kryolith* Na_3AlF_6 = Al(-F=F-Na)$_3$; *Chiolith* $Na_3Al_2F_9$ = F_3≡Al_2≡(-F=F-Na)$_3$; *Chodneffit* Na_2AlF_5 = F-Al=(-F=F-Na)$_2$; *Topas* (1) $Al_2SiF_2O_4$ = Si≡O_4≡Al_2=(-F=F-); *Apatit*



$Ca_5P_3FO_{12}$=O=P≡($\overset{VI}{O_3}$=Ca)-Ca-(O=P≡$\overset{VI}{O_3}$-Ca-F)-Ca-(Ca=$\overset{VI}{O_3}$)≡P=O.

An die Abhandlung über *Fernwirkung* von W. R. Browne (2) schliefsen sich weitere Bemerkungen an von O. J. Lodge (3), von S. T. Preston (4), von W. H. Browne (5).

W. Ostwald (6) hat in weiterer Fortsetzung Seiner (7) *chemischen Affinitätsbestimmungen* den Einflufs der Temperatur und der Verdünnung auf die Einwirkung freier Säuren, nämlich der *Salpetersäure, Salzsäure* und *Schwefelsäure* auf die *Oxalate* des *Kalks* und *Zinks* untersucht. Bei allen Combinationen nehmen von einer bestimmten Grenze ab die gelösten Oxalatmengen mit steigender Verdünnung zu. Der Einflufs der Temperatur auf die Mengen, welche dieselbe Säure bei unveränderter Verdünnung auflöst, zeigt sich stets als Steigerung dieser Menge. Die Unterschiede der gelösten Antheile für gleiche Temperaturunterschiede wachsen mit der Temperatur, die Zunahme der Löslichkeit ist also zwischen 60 und 80° z. B. viel gröfser als zwischen 0 und 20°. Die Verhältnisse der Mengen, welche bei gleichen Temperaturzunahmen gelöst werden, wachsen bei den Oxalaten für Salzsäure etwas stärker als für Salpetersäure und für

(1) JB. f. 1874, 1270. — (2) JB. f. 1880, 14. — (3) Phil. Mag. [5] **11**, 36, 220, 529. — (4) Phil. Mag. [5] **11**, 38, 218. — (5) Phil. Mag. [5] **11**, 129, 379. — (6) J. pr. Chem. [2] **22**, 517 bis 536. (7) JB. f. 1880, 8.

Schwefelsäure am wenigsten. Beim oxalsauren Kalk nehmen diese Verhältnisse deutlich ab, beim oxalsauren Zink fast gar nicht. Die vorliegenden Versuche über die Einwirkung freier Säuren auf unlösliche Salze sind zur Bestimmung der relativen Affinität nach der Guldberg-Waage'schen (1) Theorie insoweit benutzbar, als man sich auf die Beobachtungswerthe bei möglichst starker Verdünnung beschränkt. — W. Ostwald (2) findet bei weiteren Versuchen über die Einwirkung von *Salzsäure* und von *Salpetersäure* von verschiedener Verdünnung auf *Calciumoxalat* bei verschiedener Temperatur, dafs die erhaltenen Zahlen dem einfachen Guldberg-Waage'schen Gesetze nicht folgen.

A. Potilitzin (3) hat bezüglich der *Gesetze der doppelten Zersetzungen* Versuche mitgetheilt. Der bei der Einwirkung äquivalenter Mengen gelöster *Chlorverbindungen* (HCl, $LiCl$, $NaCl$, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$) auf *Bromsilber* nach mehreren Tagen beobachtete theilweise Uebergang des Systems $AgBr + RCl$ in $AgCl + RBr$ bei gewöhnlicher Temperatur, bei welchem in den verschiedenen einzelnen Fällen 1 bis 3 Proc. des Broms durch Chlor ersetzt wurden, beweist das Vorhandensein eines gegenseitigen Austausches, welcher nicht durch die Wärme irgend welcher Nebenreactionen veranlafst werden konnte, da weder die Haloïdsalze des Silbers, der Alkalien oder alkalischen Erden, noch auch die Säure stabile Doppelverbindungen bilden. Wenn die Versuche mit gröfseren als den äquivalenten Mengen der Chlorverbindungen ausgeführt werden, so gehen die Zersetzungen bedeutend weiter. Wirken 4 Aeq. KCl auf 1 Aeq. $AgBr$, so erreicht die Ersetzung des Broms in 96 Stunden 3,31 Proc., in 213 Stunden 4,95 Proc. Die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen auf Jodsilber ist nach qualitativen Versuchen ganz analog. Was die Geschwindigkeit der Reactionen anlangt,

(1) JB. f. 1879, 22. — (2) J. pr. Chem. [2] **24**, 486 bis 497. — (3) Ber. 1880, 2044 bis 2052, Ref. aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1881, **1**, 183, 289, 415; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **35**, 105 bis 106 (Corresp.), 667 bis 671 (Corresp.).

so erreichte bei der Einwirkung von KBr oder von NaBr auf AgCl der Austausch in den ersten Stunden eine bedeutende Gröfse, wuchs dann aber nur sehr allmählich und erreichte eine Grenze. Bei Ausschlufs von Wasser verdrängte *Silber* aus dem *Chlorwasserstoff* bei 400° nach $2^3/_4$ bis $5^1/_2$ Stunden 12,5 bis 36,47 Proc. des Chlors; die umgekehrte Reaction der Verdrängung des Silbers durch Wasserstoff geht schneller vor sich, ungeachtet dabei Wärme absorbirt wird (1). Bei der Anwendung von 3,6 Aeq. *Wasserstoff* auf 1 Aeq. *Chlorsilber* wurden bei 300° in 72 Stunden 32,8 Proc. Silber ersetzt. Die Einwirkung von *Silber* auf gasförmigen *Bromwasserstoff* geht schon bei Zimmertemperatur vor sich, so verbanden sich z. B. im Lauf von 5 Tagen 53,85 Proc. Brom mit Silber; bei 300°, wo Chlorwasserstoff doch ziemlich langsam zersetzt wird, beträgt die Menge des in Reaction getretenen Broms 93,11 Proc. in 4 Tagen. Noch gröfser ist die des Jods aus dem *Jodwasserstoff*, in 6 Tagen verbinden sich mit *Silber* 96,5 Proc. Dagegen verläuft die Reaction zwischen *Wasserstoff* und *Brom-* und *Jodsilber* sehr langsam. Je gröfser das Halogenatom, desto geringer ist die Menge des durch Wasserstoff verdrängten Metalls (2). Im *Chlorkalium* waren nach $2^1/_2$stündigem schwachen Erwärmen 7 Proc. Chlor durch *Brom* ersetzt worden. Bei der Einwirkung äquivalenter Mengen pulverförmiger *Brommetalle* (KBr, NaBr, AgBr) und gasförmigen *Chlorwasserstoffs* bei 275 bis 300° stellte sich nach 2 Tagen in den sich bildenden Systemen der Körper ein fast vollständiges Gleichgewicht her; es wurden in den Bromiden von Kalium 11,8 Proc., von Natrium 21,4 Proc., von Silber 4,3 Proc. des Broms durch Chlor ersetzt, also Mengen, welche den Atomgewichten der Metalle umgekehrt proportional sind. Potilitzin zieht aus der Gesammtheit Seiner Versuche den Schlufs, dafs bei den chemischen Umsetzungen sowohl in wässerigen Lösungen als auch bei Abwesenheit von Wasser unter vergleichbaren Umständen in einem System von Körpern

(1) Siehe auch Potilitzin, JB. f. 1880, 12. — (2) Siehe auch Potilitzin, JB. f. 1874, 48; f. 1876, 11; f. 1879, 28.

bei entsprechender Temperatur immer eine Vertheilung des einen Körpers zwischen den anderen stattfinde. Die Gröfse dieser Vertheilung stehe in einer einfachen Abhängigkeit von der Gröfse der Atomgewichte der reagirenden Elemente und von der Masse d. h. von der Anzahl der Moleküle in der Einheit des Volums. Das Princip des Arbeits- oder Wärmemaximums sei nur dann anwendbar, wenn bei den Reactionen zwischen zwei Körpern sich nur eine Verbindung bildet und die frei werdende chemische Energie ausschliefslich als Wärme ausgeschieden wird. Ueberall aber, und besonders in einem zusammengesetzten Mittel, wo der Vorrath an äufserer Energie eine gewisse Grenze erreiche, sei es nun durch eine gleichzeitig stattfindende Reaction oder durch Erwärmen oder durch den elektrischen Funken oder durch den Einflufs des Lichts, gehe äufsere Energie in innere über. Daher müsse im Gegensatze zum Princip des Wärmemaximums behauptet werden, dafs in jedem ungleichartigen Mittel die äufsere Energie das Bestreben besitze, in innere Energie überzugehen, wobei dann die Arbeit der Affinität, des Verdampfens, des Schmelzens u. s. w. ausgeführt werde.

N. Beketow (1) übergofs *Chlorsilber* und $1^1/_2$ Aeq. *Jod* mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur und fand, dafs nach 8 Tagen nur 0,4 Proc. Chlorsilber anscheinend in Jodsilber übergegangen waren; bei Anwendung von 7 Aeq. Jod wurden 0,5 Proc. Jodsilber erhalten. Da das Auffinden einer so geringen Menge von Jodsilber in beiden Versuchen auch durch die Anwesenheit von etwas Jodwasserstoff oder sogar durch unvermeidliche Fehlerquellen bedingt sein könnte, so wirke bei gewöhnlicher Temperatur Jod auf Chlorsilber nicht ein. Die vollständige Abwesenheit irgend einer Reaction wurde auch durch 50 tägiges Stehenlassen von äquivalenten Mengen *Chlorcäsium* und *Jod* bei Zimmertemperatur bestätigt. Das Ergebnifs war dasselbe, als *Chlorsilber* 6 Tage lang mit einem grofsen Ueberschufs von *Brom* in Berührung war. Beim Zu-

(1) Ber. 1881, 2052 (Ref.), aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1881, 1, 44.

sammenbringen einer Lösung von 1,12 g *Chlor* in Tetrachlorkohlenstoff mit 3,77 g *Bromsilber* waren nach 2 Monaten bei öfterem Schütteln 97,5 Proc. Bromsilber in Chlorsilber übergegangen; bei einem zweiten Versuche wurden unter Anwendung von 2,296 g Bromsilber und 0,42 g Chlor nach 52 Tagen 94,6 Proc. Chlorsilber erhalten. Bedenke man, daſs zu Ende der Versuche die Reaction im höchsten Grade durch die Menge des sich bildenden Chlorsilbers verlangsamt werde, so sei es wohl verständlich, warum das Brom nicht vollständig ersetzt werden konnte. Aus diesen Versuchen schlieſst Beketow, daſs die Reaction in der Richtung der gröſsten Wärmeentbindung vor sich gehe.

A. Potilitzin (1) bemerkt hierzu, daſs die von Beketow gefundenen 0,5 bis 0,7 Proc. durch Brom verdrängten Chlors durchaus nicht als negatives Ergebniſs aufgefaſst werden könnten, sondern im Gegentheil für das Vorhandensein der umgekehrten Reaction sprechen, da ja alle von Wärmeabsorption begleiteten Reactionen höchst langsam verlaufen.

N. Menschutkin (2) hat auf Grund Seiner (3) Untersuchungen über die *Geschwindigkeit* und *Grenze* der *Esterbildung* eine Bestimmung des *Reactionswerthes* der Componenten der *Alkohole* und *Säuren* zu geben versucht und zwar nach der Quantität des sich bildenden Productes, wenn molekulare Mengen verschiedener *Alkohole* mit einer bestimmten organischen Säure *(Essigsäure)* beziehungsweise verschiedener organischer Säuren mit einem bestimmten Alkohol *(Isobutylalkohol)* in Reaction treten; natürlich Gleichheit der Reactionsbedingungen, sowohl der physikalischen (Homogenität des Systems, Temperatur) als der chemischen (chemische Masse) vorausgesetzt. Der Reactionswerth wird sodann auf die Weise bestimmt, daſs man die Differenzen in der Zusammensetzung der Alkohole und Säuren durch die Differenzen in der Anzahl der Moleküle des sich bildenden

(1) Ber. 1881, 2053 (Ref.), aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1881, **1**, 49. — (2) J. pr. Chem. [2] **24**, 49. — (3) JB. f. 1880, 600, 752; JB. f. 1879, 313 ff.; f. 1878, 513 ff.; f. 1877, 321 ff.

Aethers ausdrückt. Die zu diesem Zweck festzusetzenden zwei Einheiten (für Alkohole sowie Säuren) wurden von Menschutkin in dem *Methylalkohol* einerseits sowie der *Ameisensäure* andererseits festgestellt und zwar deshalb, weil dieser Alkohol unter allen Alkoholen (in homogenen Systemen) die *gröfste* Geschwindigkeit neben der *höchsten* Grenze der Aetherificirung; diese Säure sowohl die *gröfste* Geschwindigkeit als auch die *kleinste* Grenze der Aetherificirung unter allen Säuren zeigt. Um die Aetherificirungs-Data aller *Alkohole* mit denen des Methylalkohols zu vergleichen, setzt Menschutkin die Grenze des „methylessigsauren" Systems = 100, das heifst die Annahme, es werden aus einer gleichen Anzahl Moleküle des Methylalkohols und der Essigsäure 100 Mol. in der Periode des Gleichgewichts neutralisirt. Die Anfangsgeschwindigkeit ist in diesem Falle gleich 80; das heifst von den 100 Mol. werden 80 schon in der ersten Stunde neutralisirt. Die *Reactionswerthe* der Radicale CH_3 u. s. w. (nach Menschutkin „Variable", während Er die für die Alkohole typischen Gruppen CH_2OH, $CHOH$, COH „Constante" nennt) sind durch die betreffenden Differenzen dargestellt und sind negativ :

		Geschwindigkeit	Grenze
Methylalkohol	$H . CH_2OH$	80	100
Aethylalkohol	$CH_3 . CH_2OH$	67,3	95,6
Propylalkohol	$C_2H_5 . CH_2OH$	66,9	96,0
Norm. Butylalkohol	$C_3H_7 . CH_2OH$	67,4	96,6
Norm. Octylalkohol	$C_7H_{15} . CH_2OH$	67,0	? (1)

Daraus ergiebt sich :

		Reactionswerthe	
		Geschwindigkeit	Grenze
Methyl	CH_3	— 12,7	— 4,4
Aethyl	$CH_3(CH_2)$	— 13,1	— 4,0
Norm. Propyl	$CH_3(CH_2)_2$	— 12,6	— 3,4
Norm. Heptyl	$CH_3(CH_2)_6$	— 13,0	?

(1) Dieses, sowie die nachfolgenden Fragezeichen bedeuten, dafs die Grenze wegen Nichthomogenität des Systems (Zersetzbarkeit) nicht bestimmt werden konnte.

Dieser Reactionswerth wird durch die *Isomerie* beeinflufst. Für *Isobutylalkohol* ist die Geschwindigkeit = 64,6, die Grenze = 96,6 gefunden, woraus sich ergeben :

		Reactionswerthe	
		Geschwindigkeit	Grenze
Isopropyl	$(CH_3)_2CH$	— 15,4	— 3,4
Propyl	$CH_3(CH_2)_2$	— 12,6	— 3,4.

Hiernach beeinflufst die Isomerie nur die Geschwindigkeit, nicht die Grenze. — Folgende Alkohole, beziehungsweise die zugehörigen Radicale, zeigen erheblich niedere Werthe in der Reactionsgeschwindigkeit :

		Geschwindigkeit	Grenze
Allylalkohol	$C_2H_3 . CH_2OH$	51,9	85,3
Propargylalkohol	$C_2H . CH_2OH$	29,5	?
Benzylalkohol	$C_6H_5 . CH_2OH$	54,6	87,3.
		Reactionswerthe	
Vinyl	C_2H_3	— 28,1	— 14,7
Acetenyl	C_2H	— 50,5	?
Phenyl	C_6H_5	— 25,2	— 12,7
Aethyl	C_2H_5	— 13,1	— 4,0.

Bei der Einführung von Haloïden in die Kohlenwasserstoffreste läfst sich ersehen, dafs dieselbe schwächend auf das Aetherificirungsvermögen der betreffenden Alkohole wirkt. Die Versuche betrafen das *Glycolmonochlorhydrin* $CH_2Cl . CH_2OH$ und das *Glycerindibromhydrin* $CH_2Br . CH_2Br . CH_2OH$:

	Geschwindigkeit	Grenze
$CH_2Cl . CH_2OH$	70,3	71,8 ?
$CH_2Br . CHBr . CH_2OH$	22,3	?
	Reactionswerthe	
CH_2Cl	— 9,7	— 28,2
$CH_2Br . CHBr$	— 57,7	?
CH_3 (zum Vergleich beigesetzt)	— 12,6	— 4,4
C_2H_5 „ „ „	— 13,1	— 4,0.

Im Uebrigen ergiebt sich aus obigen Tabellen, dafs die *primären Alkohole* die höchsten Verbindungscoëfficienten unter allen Alkoholen zeigen. Dieser Coëfficient ist für die Grenzalkohole etwa 95 (Grenze), für die ungesättigten (?) Alkohole

85 (Grenze); bei den ersteren ändert sich mit der Isomerie der „Variablen" die Geschwindigkeit, bei den letzteren ist diese überhaupt veränderlich. — Die *Natur der Säure* scheint auf die Reactionswerthe für die besprochenen Alkohole ohne Bedeutung zu sein, wenigstens ergab sich für *Isobutylalkohol* Folgendes (die Aetherificirungs-Data des Aethylalkohols = 100 gesetzt):

	Geschwindigkeit	Grenze
Essigsäure und Isobutylalkohol	94,7	101,2
Buttersäure „ „	92,5	101,1
Capronsäure „ „	95,5	100,0.

Sehr interessant ist das Resultat, welches Menschutkin bei der Untersuchung der *secundären Alkohole* fand, dafs nämlich der Werth von $(CH_3)_2$ beziehungsweise $(C_2H_5)_2$ nicht der gleiche ist wie das Doppelte des aus den Untersuchungen über die primären Alkohole abgeleiteten Werths für CH_3 respective C_2H_5 (siehe oben S. 16):

		Geschwindigkeit	Grenze
Dimethylcarbinol	$(CH_3)_2 . CHOH$	38,2	86,9
Diäthylcarbinol	$(C_2H_5)_2 . CHOH$	24,3	84,2.
		Reactionswerthe	
	$(CH_3)_2$	— 41,8	— 13,1
	$(C_2H_5)_2$	— 55,7	— 15,8.

Namentlich für die Geschwindigkeit zeigen die Werthe für CH_3 und C_2H_5 der secundären im Vergleich zu den primären Alkoholen ganz erhebliche Abweichungen. Diefs hat offenbar darin seinen Grund, dafs mit zunehmender Substitution des Wasserstoffs in den Alkoholen durch einen Kohlenwasserstoff auch das Aetherificirungsvermögen sich zunehmend und nicht gleichmäfsig verringert. Indefs ist hiermit noch nicht a priori dargethan, dafs nun auch die einzelnen Methyl- oder Aethylgruppen einen besonderen Werth für sich haben. Es zeigte sich im Gegentheil, dafs einer jeden Methyl- beziehungsweise Aethylgruppe die Hälfte des Gesammtwerths für $(CH_3)_2$ oder $(C_2H_5)_2$ zukommt. Diefs wurde durch die Daten für *Methyläthylcarbinol* erwiesen, welcher eine Geschwindigkeit von 32,5 und eine Grenze von 85,2 zeigte:

		Reactionswerthe	
		Geschwindigkeit	Grenze
Gefunden	$CH_3 . C_2H_5$	— 47,5	— 14,8
Berechnet	$CH_3 . C_2H_5$	— 48,7	— 14,4.

Hieraus scheint allgemein abgeleitet werden zu können, dafs in den *secundären Alkoholen* der *Reactionswerth* gleicher „Variablen" der gleiche ist. — Folgende secundäre Alkohole wurden aufserdem untersucht :

		Geschwindigkeit	Grenze
Methylisopropylcarbinol	$(CH_3)(C_3H_7) . CHOH$	27,2	85,2
Aethylisobutylcarbinol	$(C_2H_5)(C_4H_9) . CHOH$	26,2	?
Methylhexylcarbinol	$(CH_3)(C_6H_{13}) . CHOH$	34,1	?

		Reactionswerthe	
Isopropyl	$(CH_3)_2CH$	— 32	— 8,3
Isobutyl	$(CH_3)_2CH . CH_2$	— 26	— ?
Norm. Hexyl	$CH_3(CH_2)_5$	— 25	— ?

		Geschwindigkeit	Grenze
Aethylvinylcarbinol	$(C_2H_5)(C_2H_3)CHOH$	21,3	75,1
Diallylcarbinol	$(C_3H_5)_2CHOH$	15,2	72,0
Aethylphenylcarbinol	$(C_2H_5)(C_6H_5)CHOH$	27,2	?
Diphenylcarbinol	$(C_6H_5)_2CHOH$	31,6	?

		Reactionswerthe	
Vinyl	C_2H_3	— 30,9	— 17
Allyl	C_3H_5	— 32,4	— 14
Phenyl	C_6H_5	— 25,2	?
		— 24,2	?

Ein Vergleich der untersuchten *aromatischen Alkohole* (ungesättigte ?) mit den ungesättigten der *Fett*säurereihe ergiebt, dafs die Anfangsgeschwindigkeit in der Bildung von Estern der ersteren gröfser ist als für die letzteren. Ferner ergiebt sich aus vorstehenden Zusammenstellungen, dafs die Aetherificirungs*grenze secundärer gesättigter Alkohole* um 85 und diejenige secundärer *ungesättigter* um 75 herum liegt. — Von den *tertiären Alkoholen* zeigt das *Trimethylcarbinol* eine Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung = 2; der Reactionswerth für die Geschwindigkeit von 3 CH_3 ist mithin gleich —78, daher von CH_3 —26. Somit wäre das Decrement in der Geschwindigkeit

2*

von allen Alkoholen bei den tertiären am gröfsten. Die *Phenole* (als tertiäre Alkohole nach Menschutkin aufgefafst) zeigen folgende Daten :

	Geschwindigkeit	Grenze
Phenol $(C_5H_5).COH$	2,0	12,4
p-Kresol $(C_5H_4.CH_3).COH$	3,7	13,7
Thymol $(C_5H_3.CH_3.C_3H_7).COH$	1,4	13,6
α-Naphtol $(C_9H_7).COH$	?	8,8.

	Reactionswerthe	
C_5H_5	— 78	— 87,6
$(C_5H_4.CH_3)$	— 76,3	— 86,3
$(C_5H_3.CH_3.C_3H_7)$	— 78,6	— 86,4
C_9H_7	— ?	— 91,2.

Auch die *zweiwerthigen Alkohole (Glycole)* wurden untersucht :

		Geschwindigkeit	Grenze
Glycol	$(CH_2.OH)CH_2OH$	61,7	77,4
Trimethylenglycol	$(CH_2.OH.CH_2)CH_2OH$	70,9	86,3
Propylenglycol	$(CH_3.CH.OH)CH_2OH$	52,4	73,0.

	Reactionswerthe	
	Geschwindigkeit	Grenze
CH_2OH	— 18,3	— 22,6
$CH_2.CH_2OH$	— 9,1	— 13,7
$CH_3.CHOH$	— 27,6	— 27,0.

Vergleicht man diese Werthe mit den oben für CH_3 und C_2H_5 aufgestellten, so läfst sich der Einflufs der *Substitution* von OH in CH_3 und C_2H_5 erkennen :

			Reactionswerthe	
			Geschwindigkeit	Grenze
	CH_3		— 12,6	— 4,4
	C_2H_5		— 13,1	— 4,0
Einführung von HO in CH_3		Decrement	— 5,7	— 18,2
Einführung von HO in C_2H_5	in CH_3	„	+ 4,0	— 8,7
	in CH_2	„	— 14,5	— 23,0.

Die Einführung des *Hydroxyls* in die Radicale CH_3 und C_2H_5 vermindert also das *Aetherificirungsvermögen* der *Alkohole*. Entsteht bei der Substitution ein secundäres Alkoholradical, so ist das Decrement gröfser als bei Entstehung eines primären. Die *primären* Glycole scheinen auch unter den Glycolen die höchsten

Reactionscoëfficienten zu besitzen; von den *secundären Glycolen* wurde nur das *Pseudobutylenglycol* untersucht :

	Geschwindigkeit	Grenze
$(CH_3 . CH . OH)(CH_3)CHOH$	25,0	47,1
	Reactionswerthe	
$(CH_3)CHOH$ } CH_3	— 55,0	— 52,9.

Endlich hat Menschutkin noch ein paar *mehratomige Alkohole* auf die Coëfficienten der Aetherification untersucht :

		Geschwindigkeit	Grenze
Glycerin	$(CH_2OH . CHOH) . CH_2OH$	52,2	66,2
Erythrit	$[CH_2OH . (CHOH)_2] . CH_2OH$	34,0	57,6
Mannit	$[CH_2OH . (CHOH)_4] . CH_2OH$	29,6	38,0.

W. Müller-Erzbach (1) hat in einer neuen Versuchsreihe (2) bezüglich der *Verwandtschaft* der *Metalle* zu *Sauerstoff* eine weitere Bestätigung der Regel gefunden, wonach die *Contraction* bei der Bildung chemischer Verbindungen als Mafsstab für die Verwandtschaft ihrer Componenten gelten kann. Nach den *Wärmeentwicklungen* wird zwar die Verwandtschaft einiger Schwermetalle zu Sauerstoff genauer, aber für sämmtliche leichte Metalle allen anderen Erfahrungen widersprechend bestimmt, dagegen befinden sich die Ergebnisse aus den Volumänderungen mit den älteren Affinitätstabellen in Uebereinstimmung, so dafs für die Oxyde der leichten Metalle die Ableitung der Verwandtschaft aus den Contractionen zuverlässiger erscheint:

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter
$Li_2O + Ba$	14,2 + 46 = 60,2	Brauner u. Watts
	14,2 + 34 = 48,2	Ba = 46 n. Hermann
		Ba = 34 n. Clarke
$BaO + Sr$	32,3 + 34,6 = 66,9	Karsten
	26,8 + 34,6 = 61,4	Brügelmann
$SrO + Ca$	26,3 + 25,8 = 52,1	Karsten
	21,8 + 25,8 = 47,6	Brügelmann
$CaO + Mg$	17,7 + 12,8 = 30,5	Filhol

(1) Ann. Chem. 210, 196. — (2) Siehe JB. f. 1879, 21; f. 1880, 14.

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter.
2 KOH + Na_2	56 + 47,3 = 103,3	Filhol
2 NaOH + Ba	38,1 + 46 = 84,1	
	38,1 + 34 = 72,1	
$Ba(OH)_2$ + Sr	38 + 34,6 = 72,6	
$Sr(OH)_2$ + Ca	33,6 + 25,3 = 58,9	
$Ca(OH)_2$ + Mg	35,6 + 13,8 = 49,4	Mg = 13,8 n. Bunsen
	35,6 + 12,8 = 48,4	Mg = 12,8 n. Wöhler

Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter
BaO + Li_2	33,3 + 23,6 = 61,9	Fourcroy
	32,3 + 23,6 = 55,9	Karsten
	26,8 + 23,6 = 50,4	Brügelmann
SrO + Ba	26,3 + 46 = 72,3	Karsten
	21,8 + 34 = 55,8	Brügelmann
CaO + Sr	17,7 + 34,6 = 52,3	Filhol
	17,2 + 34,6 = 51,8	Brügelmann
MgO + Ca	12,5 + 25,3 = 37,8	Karsten
	11,0 + 25,3 = 36,3	H. Rose, Ebelmen
2 NaOH + K_2	38,1 + 90,5 = 128,6	Filhol
$Ba(OH)_2$ + Na_2	38 + 47,3 = 85,3	Filhol
$Sr(OH)_2$ + Ba	33,6 + 46 = 79,6	Filhol
	33,6 + 34 = 67,6	
$Ca(OH)_2$ + Sr	35,6 + 34,6 = 70,2	Filhol
$Mg(OH)_2$ + Ca	24,8 + 25,3 = 50,1	Brewster

Vorstehende Tabelle zeigt, dafs die Contractionen bei der Bildung von Oxyden und Hydroxyden der *Alkalimetalle* und *alkalischen Erdmetalle* die gleiche Reihenfolge der Verwandtschaft aufweisen, als wie sie aus ihrem chemischen und elektrischen Verhalten zu folgern ist. Nachstehende Tabellen geben die Daten für die Oxyde von Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Ag nach der Bildungswärme sowie der Contraction :

Bestandtheile der Verbindung	Verbindungsgewicht	Bildungswärme
Zn + O	81	85,4 (86,4 nach Berthelot)
Cd + O	128	65,6 (66,4 „ „)
Pb + O	223	50,2 (51,2 „ „)
Cu + O	79,4	37,2
Hg + O	216	30,6
Ag_2 + O	232	6 (7 „ „)

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter
MgO + Zn	12,5 + 9,4 = 21,9	Karsten
ZnO + Cd	14,2 + 13 = 27,2	
CdO + Pb	18,3 + 18,2 = 36,5	
PbO + Cu	23,5 + 7,1 = 30,6	
CuO + Hg	12,6 + 14 = 26,6	fest Hg = 14 n. Schulze
	12,6 + 13,1 = 25,7	fest Hg = 13,1 n. Joule
HgO + Ag_2	19,5 + 20,6 = 40,1	

Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter
ZnO + Mg	14,2 + 13,8 = 28	Karsten
CdO + Zn	18,3 + 9,4 = 27,7	Karsten
	15,8 + 9,4 = 25,2	Kryst. Oxyd. Werther
PbO + Cd	23,7 + 13 = 36,7	Joule u. Playfair
	23,5 + 13 = 36,5	Boullay
CuO + Pb	12,4 + 18,2 = 30,6	Karsten
	12,6 + 18,2 = 30,8	Filhol
HgO + Cu	19,5 + 7,1 = 26,6	Joule u. Playfair
Ag_2O + Hg	28,1 + 14 = 42,1	Karsten
	31 + 14 = 45	Schröder

Folgende Tabellen gelten für die Metalloxyde der Formel R_2O_3:

Bestandtheile der Verbindung	Verbindungsgewicht	Bildungswärme	Beobachter
Al_2 + O_3	103	391,6	Berthelot
Fe_2 + O_3	160	191,2	Thomsen
Sb_2 + O_3	292	168	Berthelot
As_2 + O_3	198	154,6	Thomsen

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter
Al_2O_3 + Fe_2	24,8 + 14,4 = 39,2	Dumas u. Lecoyer
Fe_2O_3 + Sb_2	31,0 + 36,4 = 67,4	
	30,2 + 36,4 = 66,6	Mohs
Sb_2O_3 + As_2	50,4 + 26,4 — 76,8	

Eelemente nach der zweiten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter
Fe_2O_3 + Al_2	31,0 + 20,6 = 51,6	H. Rose
Sb_2O_3 + Fe_2	50,4 + 14,4 = 64,4	Boullay
	52,3 + 14,4 = 66,7	Mohs
As_2O_3 + Sb_2	53,3 + 36,4 = 87,7	Karsten

A. Orlowsly (1) studirte die *Affinität* des *Schwefels* zu den Metallen : *Gold*, *Platin*, *Quecksilber*, *Blei*, *Kupfer*, *Cadmium*, *Wismuth*, *Kobalt*, *Nickel*, *Eisen*, *Chrom*, *Aluminium*, *Zink*, *Mangan*, *Magnesium*, *Kalium* und *Natrium*. Dieselben wurden im gepulverten Zustande oder als Plättchen entweder mit trockner Schwefelmilch längere Zeit hingestellt, oder mit dieser zerrieben, oder mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder auch in wässriger Salzlösung mit Schwefel in Stangen zusammengebracht. Endlich wurden noch Metallplättchen in wässrige Lösungen von Salzen der gleichen Metalle, unter welchen sich eine Schicht in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels befand, eingetaucht. Aus diesen Versuchen ergab sich allgemein, dafs der Schwefel die gröfste Affinität zu den *Alkalimetallen* besitzt, mit welchen er hauptsächlich *Polysufilde* bildet. Unter den *schweren Metallen* besitzt das *Kupfer* die gröfste Verwandtschaft zum Schwefel; sodann folgen *Quecksilber*, *Silber*, *Eisen*, *Blei* und hiernach *Platin*, *Chrom*, *Aluminium* und *Magnesium*, deren Affinität ganz unbedeutend ist. Dem Schwefel analog verhält sich das *Selen*, nur mit dem Unterschiede, dafs es sich energischer mit Silber als mit Kupfer vereinigt.

N. Kajander (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die *Lösungsgeschwindigkeit* des *Magnesiums* in Säuren fortgesetzt. Letzteres wurde in Form dünner Plättchen von ungefähr 2 g Gewicht, deren Oberfläche genau gemessen war, angewendet und wurden diese mittelst einer in gläserne Kugeln auslaufenden Zange innerhalb der betreffenden Säure während mehrerer genau beobachteter Secunden möglichst gleichförmig bewegt. Nach Verlauf der Zeit wurden sie herausgenommen, abgewaschen, oberflächlich getrocknet, noch 10 bis 15 Minuten in den Exsiccator gestellt und gewogen. Die Concentration der angewendeten Säuren war ungefähr gleich 0,01 des Molekulargewichts (in g) der Säure zu 1 Liter Wasser; das jedes Mal benutzte Volum $^1/_2$

(1) Ber. 1881, 2823 (Ausz.). — (2) Ber. 1881, 2053 (Ausz.) u. 2676 (Ausz.). — (3) JB. f. 1880, 11.

oder 1 Liter. In der folgenden Tabelle bedeudet C die in einer Secunde wirklich aufgelöste Menge Magnesium und C′ die corrigirte Gröfse, welche mittelst Messen der Oberfläche der Plättchen vor und nach dem Versuche gewonnen war; die Tabelle zeigt I. *1) den Einflufs eines Säuregemisches* (1):

				c	c′
1	HCl	1,11 g	in einem 1 Wasser	0,000118 g	0,000119 g
	H_2SO_4	1,68 „	„ „ „ „ „		
2	HCl	1,41 „	„ „ „ „ „	0,000175 „	0,000174 „
	H_2SO_4	3,78 „	„ „ „ „ „		
3	HCl	2,78 „	„ „ „ „ „	0,000240 „	0,000238 „
	H_2SO_4	3,78 „	„ „ „ „ „		
4	HCl	0,507 „	„ „ „ „ „	0,0000300 „	0,0000310 „
	$C_2H_4O_2$	2,244 „	„ „ „ „ „		
5	HCl	1,010 „	„ „ „ „ „	0,0000425 „	0,0000435 „
	$C_2H_4O_2$	2,244 „	„ „ „ „ „		
6	HCl	1,010 „	„ „ „ „ „	0,0000620 „	0,0000620 „
	$C_2H_4O_2$	4,448 „	„ „ „ „ „		

2) Der Einflufs des Lösungsmittels wurde auf die Weise bestimmt, dafs zu dem Wasser solche Salze hinzugefügt wurden, aus denen das Metall durch Magnesium nicht verdrängt wird, so dafs also nur die innere *Reibung* des Mittels in Betracht kam. Da es sich, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, nun zeigte, dafs das Product der Reactionsgeschwindigkeit C mit der inneren Reibung η gleich Const. (also unabhänglich von der Concentration) war, so folgt daraus, dafs die *Reactionsgeschwindigkeit ungekehrt proportional der inneren Reibung ist.* Zugleich aber zeigt die Tabelle, dafs das Product $C\eta$ für verschiedene Arten von Salzen ein verschiedenes ist:

	Gehalt des Salzes im Liter Wasser	Reactionsgeschwindigkeit C	Innere Reibung η	Product $C\eta$ = Const.
$NaNO_3$	128,0 g	0,0132	0,0152	0,0002007
	276,0 „	95	214 (2)	0,0002033 (2)
KNO_3	689,0 „	0,0151	0,0136	0,0002053
	132,0 „	150	132	0,0001980
Na_2SO_4	17,8 „	0,0107	0,0135	0,0001444
	35,6 „	97	143	0,0001387
K_2SO_4	44,0 „	0,0097	0,0153	0,0001484
	111,0 „	83	160	0,0001328

(1) Ueber den Einflufs der Concentration der Lösung siehe JB. f. 1880, 11 ff. — (2) In den Ber. 1881, 2055 stehen die resp. Zahlen 314 und 2003; offenbar Druckfehler. (*F.*)

3) Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur wurde das Gefäfs mit der Säure in ein grofses Wasserbad gestellt sowie vor und nach dem Versuche gewogen, zur Ersetzung des verdampfenden Wassers. Es stellte sich heraus, dafs die *Erhöhung der Temperatur die Reaction um soviel beschleunigt, als die Reibung des Mittels sie verzögert.* Die bei diesen Versuchen angewendeten Säuren waren Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, sowie Salzsäure in Alkohol. — Nachstehende Tabelle zeigt II. *den Einflufs der Natur der Säure.* Die in einer Secunde bei einer Oberfläche von 1 qdcm sich lösende molekulare Menge (in g) Magnesium in 1 Liter Wasser ist mit C, die äquivalente Menge mit C′ bezeichnet. N zeigt die Anzahl der einzelnen Versuche und E die daraus berechnete Fehlergröfse an :

	Molekular-gewicht d. Säuren	Beobach-tungstem-peratur	C	Basicität der Säuren	C′	E	N
HCl	36,5	17,6	0,0141	1	0,0141	0,0002	13
HBr	81,0	17,8	134	1	134	3	13
HJ	128,0	17,9	136	1	136	1	6
HNO_3	63,9	—	116 (127)	1	110 (127)	4	6
H_2SO_4	98,0	15,9	275	2	137	5	7
CH_2O_2	46,0		0,0063	1	0,0062	0,0001	6
$C_2H_4O_2$	60,0		55 (63)	1	55 (63)	3	5
$C_3H_6O_3$	90,0		58 (63)	1	58 (63)	1	—
$C_2H_2O_4$	90,0		0,0147	2	73	3	4
$C_4H_6O_4$	118,0		107 (140)	2	54 (70)	11	4
$C_4H_6O_5$	134,0		107 (123)	2	54 (62)	5	5
$C_4H_6O_6$	150,0		104 (140)	2	52 (70)	9	6
$C_6H_6O_6$	174,0		203	3	66	3	5
$C_{12}H_6O_{12}$	342,0		418	6	70	—	—

Aus diesen Versuchen schliefst Kajander, dafs, unabhänglich von der Natur der angewendeten Säure, äquivalente Mengen derselben eine und dieselbe Menge Magnesium auflösen, welche letztere der Basicität der Säure proportional ist; dafs also zur Bildung von Molekülen der *Magnesiumsalze verschiedener Säuren* die gleiche Zeit erforderlich ist. — Die Abhängigkeit der *Lösungsgeschwindigkeit* von der *Concentration* der verschiedenen Säuren stellt sich derart dar, dafs bei zunehmender Concentration die Menge des sich auflösenden Magnesiums stets gröfser

bis zu einem Maximum wird, nach dessen Erreichung sie allmählich wieder abnimmt, um für die wasserfreie Säure auf ihr Minimum zu sinken. Das gröfste Maximum erreichen die anorganischen, ein bedeutend geringeres die organischen und unter diesen das geringste die *Weinsäure*. (Letztere Gesetzmäfsigkeit gilt auch für die Veränderungen des *elektrischen Leitungsvermögens*.) Um das Maximum zu erreichen, müssen die Säurelösungen sehr schwach sein. Bei solchen Säuren, welche wie die Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure eine grofse Lösungswärme für Magnesium besitzen, findet sich, nachdem die Lösungsgeschwindigkeit seit Erreichung des Maximums regelmäfsig abgenommen, ein zweites Maximum derselben, wonach sie bis auf ein zweites Minimum, das den wasserfreien Säuren entspricht, herabsinkt. Diefs läfst sich dadurch erklären, dafs bei gröfserer Concentration die frei werdende Reactionswärme nicht gleichmäfsig vom Magnesium sich vertheilen kann und in Folge dessen die Reactionsgeschwindigkeit erhöht. Kajander bezeichnet diese mit der Concentration sich ändernde Eigenschaft einer Säure, in der Zeiteinheit verschiedene Mengen Magnesium zu lösen, als *Energie*. Hiernach nimmt diese bei zunehmender Concentration allmählich und regelmäfsig ab, bis sie bei der reinen Säure gleich Null wird. Sie ist etwa umgekehrt proportional der Menge der in einem bestimmten Volum enthaltenen Säuremoleküle. Letztere besitzen die gröfste Energie, wenn die Concentration am schwächsten ist.

W. Durham (1) kommt in Betrachtungen über chemische *Affinität* und *Atomigkeit* über gewisse Schwierigkeiten durch die Annahme hinweg, dafs die Verwandtschaftseinheiten der elementaren Atome auch in Bruchtheilen zur Wirkung kommen können.

Nach F. D. Brown (2) wird durch die chemische Verbindung von zwei oder mehr Atomen in keiner Weise das Anziehungsvermögen der letzteren auf die umgebenden Körper geändert und erkläre sich hierdurch die *Molekularanziehung*.

(1) Chem. News **44**, 3. — (2) Phil. Mag. [5] **12**, 253 bis 260.

Derselbe (1) bespricht in gleichem Sinne die *Affinität* und *Valenz*.

A. Tribe (2) bringt eine Metallplatte in axialer Lage zwischen die Elektroden in einer Flüssigkeit und glaubt durch Messung des Abstandes zwischen den beiderseits auf ihnen abgeschiedenen Stoffen auch die Gröſse der *Affinität messen* zu können, welche zur Trennung der Jonen erforderlich ist. So findet Er diesen Abstand bei Anwendung äquivalenter Lösungen von Zinkchlorid, -bromid und -jodid auf Silber-, Kupfer-, Eisen- und Zinkplatten der Reihe nach immer kleiner; bei Silberplatten war der Abstand bei der Elektrolyse von Zinksulfat gröſser als bei der von Kupfersulfat. Zinksulfat gab der Reihe nach auf einer Zink-, Eisen-, Kupfer-, Silberplatte immer gröſsere Abstände. — G. Wiedemann (3) bemerkt hierzu, daſs diese Erscheinungen auf Aenderung der Concentration und Zusammensetzung der Lösung an der eingesenkten Platte, sowie auf Polarisationserscheinungen daselbst zurückgeführt werden können, welche die Stromverzweigung ändern.

Max Fischer (4) giebt theoretische Betrachtungen über die *chemische Verwandschaft*.

E. Wilson (5) stellt in zahlreichen Tabellen die *Molekularvolume der festen Körper* zusammen und vergleicht die beobachteten specifischen Gewichte mit den von Ihm aus eigenthümlich gewählten Molekulargewichten berechneten.

H. Schröder (6) hat die *Dichtigkeit* und die Volumconstitution einiger *ameisens. Salze* untersucht. 1) *Lithiumformiat* $CHLiO_2$, H_2O; m = 70; in Petroleumäther, kryst. s = 1,435; v = 48,8; gepulvert s = 1,479; v = 47,3. 2) *Natriumformiat* $CHNaO_2$; m = 68; in Benzol, gepulvert s = 1,931; v = 35,2; s = 1,907; v = 35,7; im Mittel s = 1,919; v = 35,4. 3) *Kaliumformiat* $CHKO_2$; m = 84;

(1) Chem. News **44**, 195. — (2) Phil. Mag. [5] **12**, 299 bis 300; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **5**, 887. — (3) Ann. Phys Beibl. **5**, 888. — (4) Ann. Phys. Beibl. **5**, 756, aus Programm des Lyceums zu Strasſburg 1881, 23 ff. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 457 bis 491. — (6) Ber. 1881, 21 bis 27.

abgepreßt und zwischen Filtrirpapier rasch getrocknet, in Mandelöl s = 1,896; v = 44,3; s = 1,920; v = 43,8; im Mittel s = 1,908; v = 44,0. 4) *Ameisens. Ammonium* $CHAmO_2$; m = 63; wie das Kaliumsalz behandelt, in Mandelöl s = 1,264; v = 49,8; s = 1,271; v = 49,6; im Mittel s = 1,266; v = 49,8. 5) *Baryumformiat* $C_2H_2BaO_4$; m = 227; kryst. s = 3,193; v = 71,1; gepulvert s = 3,219, v = 70,5; klar und dicht kryst., in Benzol s = 3,233; v = 70,3; gepulvert, in Benzol s = 3,203; v = 70,9; im Mittel s = 3,212; v = 70,7. 6) *Strontiumformiat* $C_2H_2SrO_4$, H_4O_2; m = 213,6; kryst. s = 2,252; v = 94,8; gepulvert s = 2,266; v = 94,3; klar kryst. gepulvert, in Benzol s = 2,234; v = 95,6; s = 2,257; v = 94,7; s = 2,240; v = 95,4, im Mittel s = 2,250; v = 94,9. 7) *Entwässertes Strontiumformiat* $C_2H_2SrO_4$; m = 177,6; gepulvert, in Petroleumäther s = 2,667; v = 66,6. 8) *Calciumformiat* $C_2H_2CaO_4$; m = 130; gepulvert s = 2,021; v = 64,3; klar kryst. in Benzol s = 2,009; v = 64,7; im Mittel s = 2,015; v = 64,5. 9) *Bleiformiat* $C_2H_2PbO_4$; m = 297; kryst. s = 4,610; v = 64,4; gepulvert s = 4,621; v = 64,3; s = 4,555; v = 65,2; s = 4,507; v = 65,9; nach Bödecker und Gieseke s = 4,56; v = 65,1; im Mittel s = 4,571; v = 65,0. 10) *Cadmiumformiat* $C_2H_2CdO_4$, H_4O_2; m = 238; in Petroleumäther, kryst. s = 2,427; v = 98,1; gepulvert s = 2,477; v = 96,1; nach Breen bei Clarke s = 2,438 bis 2,421; v = 97,6 bis 98,3; im Mittel s = 2,441; v = 97,5. 11) *Manganformiat* $C_2H_2MnO_4$, H_4O_2; m = 181; in Benzol klar kryst. s = 1,947; v = 93,0; gepulvert s = 1,959; v = 92,4; s = 1,954; v = 92,6; im Mittel s = 1,953; v = 92,7. 12) *Entwässertes Manganformiat* $C_2H_2MnO_4$; m = 145; in Petroleumäther gepulvert s = 2,205; v = 65,8. 13) *Kupferformiat* $C_2H_2CuO_4$, H_8O_4; m = 225,5; kryst. s = 1,795; v = 125,6; gepulvert s = 1,811; v = 124,6; in Benzol, gepulvert s = 1,831; v = 123,2; nach Bernhardi und Gehlen s = 1,815; v = 124,3; im Mittel s = 1,831; v = 124,4. 14) *Kobaltformiat* $C_2H_2CoO_4$, H_4O_2; m = 185; nach Helena Stallo bei Clarke s = 2,129 bis 2,108; v = 86,9 bis 87,8; im Mittel

s = 2,118; v = 87,3. 15) *Nickelformiat* $C_2H_2NiO_4$, H_4O_2; m = 185; nach H. Stallo s = 2,155; v = 85,8. 16) *Zinkformiat* $C_2H_2ZnO_4$, H_4O_2; m = 191; klar kryst., in Petroleumäther s = 2,205; v = 86,6; nach Breen bei Clarke s = 2,157; v = 88,5. 17) *Entwässertes Zinkformiat* $C_2H_2ZnO_4$; m = 155; in Petroleumäther s = 2,368; v = 65,5. 18) *Strontiumkupferformiat* 2 ($C_2H_2SrO_4$, H_4O_2) + $C_2H_2CuO_4$, H_8O_4; m = 652,7; kryst., in Petroleumäther s = 2,132; v = 306,1; s = 2,133; v = 306,0. 19) *Entwässertes Strontiumkupferformiat* $C_6H_6Sr_2CuO_{12}$; m = 508,7; als grünlichgraues Pulver in Petroleumäther s = 2,612; v = 194,7. 20) *Baryumkupferformiat* 2 ($C_2H_2BaO_4$) + $C_2H_2CuO_4$, H_8O_4; m = 679,5; gepulvert in Benzol s = 2,747; v = 247,4. 21) *Ameisensäure* CH_2O_2; m = 46; nach Pettersson s = 1,4198 bei 0°; v = 32,40. — Hiernach ersetzen die Metalle Calcium, Blei, Strontium, Mangan und Zink den Wasserstoff der Ameisensäure ohne Volumänderung (1).

H. Schröder (2) hat die *Dichtigkeit* und Volumconstitution einiger *essigs. Salze* bestimmt. Die Bestimmungen sind, wenn nichts anderes angegeben ist, in Petroleumäther gemacht. 1) *Zwei Moleküle Essigsäure* $C_4H_8O_4$; m = 120; nach Pettersson s = 1,231 bei 0°; v = 97,52. 2) *Natriumacetat* $C_2H_3NaO_2$, H_6O_3; m = 136; kryst. s = 1,456 bis 1,450; v = 93,4 bis 93,8; nach Buignet s = 1,420; v = 95,8; nach Boedeker s = 1,40; v = 97,2; in Mandelöl s = 1,431; v = 95,0. 3) *Entwässertes Natriumacetat* $C_2H_3NaO_2$; m = 82; gepulvert s = 1,529; v = 53,9; geschmolzen s = 1,528; v = 53,7; in Mandelöl s = 1,524; v = 53,8. 4) *Silberacetat* $C_2H_3AgO_2$; m = 167; s = 3,259 bis 3,222; v = 51,3 bis 51,8; nach Liebig und Redtenbacher s = 3,128; v = 53,4. 5) *Baryumacetat* $C_4H_6BaO_4$, H_6O_2; m = 309; kryst. in Benzol s = 2,014; v = 153,4; gepulvert in Benzol s = 2,026; v = 152,5; kryst. s = 2,04; v = 152,7; in Mandelöl s = 2,021; v = 152,9. 6) *Entwässertes Baryumacetat* $C_4H_6BaO_4$; m = 255; gepulvert s = 2,480; v = 102,8; früher s = 2,486 bis 2,440; v = 102,6

(1) Vgl. diesen JB. S. 32. — (2) Ber. 1881, 1607 bis 1616.

bis 104,5; in Mandelöl s = 2,468; v = 103,3. 7) *Strontiumacetat* $C_4H_6SrO_4$, $^1/_2 H_2O$ (?); gepulvert s = 1,981; in Nadeln s = 2,018; *wasserfreies* Strontiumacetat $C_4H_6SrO_4$; m = 205,5; s = 2,099; v = 97,9. 8) *Bleiacetat* $C_4H_6PbO_4$, H_6O_3; m = 379; feucht gepulvert und rasch zwischen Filtrirpapier gepreſst s = 2,540; v = 149,2; an der Luft getrocknete Krystalle s = 2,560; v = 148,0; früher s = 2,599; v = 148,1; nach Buignet s = 2,496; v = 151,9; in Mandelöl s = 2,539; v = 149,3. 9) *Entwässertes Bleiacetat* $C_4H_6PbO_4$; m = 325; gepulvert s = 3,264 bis 3,238; v = 99,6 bis 100,4; in Mandelöl s = 3,251; v = 99,96. 10) *Quecksilberacetat* $C_4H_6HgO_4$; m = 318; nach Hagemann bei Clarke s = 3,286 bis 3,254; v = 96,8 bis 97,7; in Mandelöl s = 3,270; v = 97,2. 12) Neutrales *Kupferacetat* $C_4H_6CuO_4$, H_2O; m = 199,5; s = 1,890 bis 1,875; v = 105,6 bis 106,4; in Mandelöl s = 1,882; v = 106,1; nach Gehlen s = 1,914; v = 104,2. 12) *Entwässertes Kupferacetat* $C_4H_6CuO_4$; m = 181,5; s = 1,939 bis 1,920; v = 93,6 bis 94,5. 13) *Nickelacetat* $C_4H_6NiO_4$, H_8O_4; m = 249; gepulvert s = 1,753 bis 1,734; v = 142,0 bis 143,6; in Mandelöl s = 1,747; v = 143,0; nach Helena Stallo bei Clarke s = 1,744 bis 1,735; v = 142,8 bis 143,5. 14) *Entwässertes Nickelacetat* $C_4H_6NiO_4$; m = 177; äuſsert feines Pulver s = 1,799 bis 1,797; v. = 98,4 bis 98,5. 15) *Kobaltacetat* $C_4H_6CoO_4$, H_8O_4; m = 149; nach Helena Stallo bei Clarke s = 1,704 bis 1,703; v = 146,1 bis 146,2. 16) *Magnesiumacetat* $C_4H_6MgO_4$, H_8O_4; m = 214; gepulvert s = 1,455 bis 1,453; v = 147,1 bis 147,4. 17) *Entwässertes Magnesiumacetat* $C_4H_6MgO_4$; m = 142; gepulvert s = 1,422 bis 1,419; v = 99,8 bis 100,1; in Mandelöl s = 1,420; v = 99,9. 18) *Zinkacetat* $C_4H_6ZnO_4$, H_4O_2; m = 219; s = 1,735; v = 126,2; nach Bödeker s = 1,718; v = 127,5. 19) *Entwässertes Zinkacetat* $C_4H_6ZnO_4$; m = 155; s = 1,869; v = 97,9; s = 1,810; v = 101,1; im Mandelöl s = 1,840; v = 99,5. 20) *Manganacetat* $C_4H_6MnO_4$, H_8O_4; m = 245; gepulvert s = 1,590 bis 1,588; v = 154,1 bis 154,3. 21) *Entwässertes Manganacetat* $C_4H_6MnO_4$; m = 173; s = 1,753 bis 1,737; v = 98,7 bis 99,6;

in Mandelöl s = 1,745; v = 99,1. 22) *Cadmiumacetat* $C_4H_6CdO_4$, H_4O_2; m = 266; gepulvert s = 2,021 bis 1,998; v = 131,6 bis 133,7; in Mandelöl s = 2,009; v = 132,6. 23) *Entwässertes Cadmiumacetat* $C_4H_6CdO_4$; m = 230; gepulvert s = 2,352 bis 2,329; v = 97,5 bis 98,8; in Mandelöl s = 2,341; v = 98,2. — Wie bei den ameisens. Salzen (1) ersetzen auch bei den essigs. Salzen das Calcium, Blei und Strontium und ebenso die Metalle der Magnesiumreihe, kleine Modificationen des Volummafses abgerechnet, den Wasserstoff der Säure ohne Volumänderung. Das Volummafs oder die *Stere* der Acetate stimmt mit der Stere der Sulfate in der Regel sehr nahe überein. Durch die mitgetheilten Thatsachen ist wiederholt aufser Zweifel gestellt, dafs die Volume vieler Elemente nicht nur in Gasform und im flüssigen Zustande, sondern ebenso auch im festen Zustande gesetzmäfsig in einfachen Verhältnissen stehen. Schröder hält Sein (2) Sterengesetz für den theoretischen Ausdruck dieser Thatsache und weist auf die grofse Einfachheit und Gesetzmäfsigkeit hin, welche dasselbe für alle auf ihre Dichtigkeit genügend untersuchten Salze ergebe.

H. Schröder (3) hat die *Dichtigkeit* und Volumconstitution folgender *fester Kohlenwasserstoffe* der aromatischen Reihe untersucht. 1) *Diphenyl* $C_{12}H_{10}$; m = 154; s = 1,165; v = 132,2. 2) *Triphenylbenzol* $C_{24}H_{18}$; m = 306; s = 1,206; v = 253,8. 3) *Tetraphenyläthan* $C_{26}H_{22}$; m = 334; s = 1,182; v = 282,8. 4) *Thymol* $C_{10}H_{14}O$; m = 150; s = 1,032; v = 145,4. Schröder sucht nun an diesen Beispielen und namentlich an den drei reinen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen, dafs die Volumconstitution im festen Zustande aus der bekannten Volumconstitution entsprechender Flüssigkeiten mit grofser Wahrscheinlichkeit festzustellen ist (4).

Derselbe (5) hat Seine (6) Untersuchungen über die *Volumconstitution flüssiger Verbindungen* fortgesetzt. Er unter-

(1) Dieser JB. S. 30. — (2) JB. f. 1876, 19, 20; f. 1877, 40. — (3) Ber. 1881, 2516 bis 2520. — (4) Vgl. Sein Sterengesetz : JB. f. 1874, 10; f. 1876, 19; f. 1877, 40 ff.; f. 1878, 26; f. 1879, 31. — (5) Ann. Phys. [2] 14, 65 bis 691. — (6) JB. f. 1880, 22.

suchte eine Reihe von *Alkoholen*, organischen *Säuren* und *Estern* und gelangte zu dem Resultat, dafs HOH mit O_2 und O_2 mit CH_2 in den organischen Verbindungen gleiche Raumerfüllung haben, sich also Alkohole und Säuren, Säuren und die isomeren Ester bei gleicher Temperatur isoster vertreten können.

R. Schiff (1) hat nach einer einfachen Methode die *Molekularvolume* $\frac{M}{D}$ verschiedener flüssiger Substanzen bei ihren Siedepunkten bestimmt und dabei für einige Körper erhebliche Abweichungen von den Ramsay'schen (2) Zahlen erhalten. Der Apparat bestand im Wesentlichen aus einem zu einer (eingetheilten) Capillare ausgezogenen kleinen Gläschen, dessen Rauminhalt mittelst Quecksilber bestimmt wurde und welches nach Füllung mit der betreffenden Flüssigkeit mittelst der gleichen, welche sich in einem Glasmantel befand, erhitzt wurde. Die in Folgendem nach den Versuchen a und b zusammengestellten Molekularvolume sind 1) mittelst der Stas'schen Atomgewichte (3), 2) mittelst der gewöhnlichen, 3) mittelst der Kopp'schen (4) Constanten berechnet. Als Einheit ist Wasser von 4° gewählt :

I. *Wasser*, Siedep. 100,3° bei 768,1 mm B.

	a.	b.
Psp_4^{100}	0,9588	0,9587.

$\frac{M}{D}$ = 1) 18,73 bis 18,77; 2) 18,73 bis 18,77; 3) 18,8.

(Kopp und Rosetti fanden $Psp._4^{100}$ 0,95865.)

II. *Essigäther*, Siedep. 74,3°.

	a.	b.
$Psp_4^{74,3}$	0,8220	0,8220.

$\frac{M}{D}$ = 1) 106,81 bis 107,05; 2) 106,81 bis 107,05; 3) 108.

III. *Chloroform*, Siedep. 63°.

	a.	b.
Psp_4^{63}	1,40808	1,4082.

$\frac{M}{D}$ = 1) 84,56 bis 84,86; 2) 84,56 bis 84,86; 3) 84,9.

Ramsay fand 85,6.

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 517; Ber. 1882, 2761. — (2) JB. f. 1879, 43 ff. — (3) JB. f. 1867, 15 ff. — (4) JB. f. 1855, 18 ff.; f. 1856, 21 ff.

IV. *Allylbromid*, Siedep. 117,1°.

	a.	b.
Psp_4^{117}	1,0126	1,0127.

$\frac{M}{D}$ = 1) 148,72 bis 149,12; 2) 148,71 bis 149,10; 3) 148,2.

Ramsay fand 143,8.

V. *Amylsenföl*, Siedep. 150,1°.

	a.	b.
Psp_4^{150}	0,8739	0,8741.

$\frac{M}{D}$ = 1) 113,13 bis 113,28; 2) 113,11 bis 113,26; 3) ?

VI. *Schwefelkohlenstoff*, Siedep. 47° bei 768,5 mm B.

	a.	b.
Psp_4^{47}	1,2233	1,2234.

$\frac{M}{D}$ = 1) 62,06 bis 62,12; 2) 62,06 bis 62,12; 3) 62,6.

Ramsay fand Psp = 1,2176 für ein bei 43° siedendes Product.

VII. *Amylalkohol*, Siedep. 123,2°.

	a.	b.
Psp_4^{123}	0,7223	0,7221.

$\frac{M}{D}$ = 1) 121,57 bis 121,83; 2) 121,60 bis 121,86; 3) 123,8.

VIII. *Benzylchlorid*, Siedep. 174° bei 769,8 mm B.

	a.	b.
Psp_4^{147}	0,9452	0,9453.

$\frac{M}{D}$ = 1) 133,47 bis 133,83; 2) 133,45 bis 133,81; 3) 138,3.

IX. *Epichlorhydrin*, Siedep. 115,8° bei 758 mm B.

	a.	b.
$Psp_4^{115,8}$	1,0598	1,0588.

$\frac{M}{D}$ = 1) 87,03 bis 87,28; 2) 87,11 bis 87,36; 3) 91,1.

X. *Benzol*, Siedep. 80° bei 763,5 mm B.

	a.	b.
Psp_4^{80}	0,8111	0,8111.

$\frac{M}{D}$ = 1) 95,94 bis 96,16; 2) 95,94 bis 96,16; 3) 99.

Ramsay fand 95,8.

XI. *Toluol*, Siedep. 109,2° bei 755,5 mm B.

	a.	b.
$Psp_4^{109,2}$	0,7780	0,7781.

$\frac{M}{D}$ = 1) 117,98 bis 118,25; 117,96 bis 118,23; 3) 121.

Ramsay fand 120,5.

XII. *Xylol*, Siedep. 136,5° bei 757,5 mm B.

	a.	b.
$Psp_4^{136,5}$	0,7543	0,7545.

$\frac{M}{D}$ = 1) 140,20 bis 140,52; 2) 140,17 bis 140,49; 3) 143.

Ramsay fand 144,5.

B. Brauner und J. J. Watts (1) geben eine Zusammenstellung der *specifischen Volume* der höheren *Oxyde* mit einer Anzahl Sauerstoffatome, die den Gruppen des periodischen Systems entspricht, wie ähnliche schon früher von Kremers (2) und besonders von Mendelejeff (3) veröffentlicht worden sind. Dieselben machen ferner auf folgende Regelmäfsigkeiten aufmerksam, welche sich ergeben, wenn man der Einfachheit halber voraussetzt, dafs das Metall selbst bei der Vereinigung mit Sauerstoff sein Volum nicht ändert, und vom specifischen Volum des Oxyds dasjenige des Metalls abzieht: 1) In starken Basen nimmt der Sauerstoff ein negatives Volum ein. 2) In den Oxyden der Schwermetalle und Metalloïde ist das Volum des Sauerstoffs positiv. 3) Die Metalle der Erden vereinigen sich mit Sauerstoff ohne bedeutende Aenderung ihres Volums und deshalb bilden die Erden einen Uebergang von den Basen zu den Säuren.

A. Paalzow (4) beschreibt ein neues *Volumenometer*, welches von den Uebelständen des Rüdorff'schen (5) frei ist, indem man das ursprünglich gegebene und zu messende Luftvolum sich in einem ein für allemal bestimmten Raum ausdehnen läfst und dann, genau wie beim Jolly'schen (6) Luftthermometer, die eingetretene Druckveränderung mifst. Einen brieflichen Prioritätsanspruch von v. Baumhauer (7) erkennt Paalzow nur bezüglich der Anwendung eines Kautschukschlauches an.

(1) Phil. Mag. [5] **11**, 60 bis 64; Ber. 1881, 48 bis 53. — (2) In der im JB. f. 1867, 37 angeführten Abhandlung. — (3) In der im JB. f. 1871, 5 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. Phys. [2] **13**, 332 bis 335 nebst Abbildung; **14**, 176. — (5) JB. f. 1879, 41. — (6) JB. f. 1874, 29. — (7) Mit Bezug auf Arch. néerland. 1868, **3**, 385.

W. Ch. Roberts und Th. Wrightson (1) fanden die *Dichte des flüssigen Wismuths* zu 10,039 und bei Anwendung des Oncosimeters, einer aräometerähnlichen registrirenden Vorrichtung, zu 10,055, während das specifische Gewicht des festen Wismuths 9,82 beträgt. Gufs*eisen* dehnt sich rasch aus, wenn es aus dem flüssigen zum plastischen Zustand erkaltet, und zieht sich dann um 7 Proc. beim Festwerden zusammen.

W. Ch. Roberts und J. Wrightson (2) haben mittelst des erwähnten Oncosimeters weitere *Dichten von Metallen* bestimmt. In der nachstehenden Tabelle bedeutet s das spec. Gewicht im festen, s_1 dasjenige im flüssigen Zustand und x die Abnahme beziehungsweise Zunahme in Procenten beim Uebergang aus dem einen in den anderen :

	s	s_1	x
Wismuth	9,82	10,055	2,3
Kupfer	8,8	8,217	7,1
Blei	11,4	10,37	9,93
Zinn	7,5	7,025	6,76
Zink	7,2	6,48	11,10
Silber	10,57	9,51	11,2
Eisen	6,95	6,88	1,02

F. Nies und A. Winkelmann (3) haben die *Volumänderungen einiger Metalle beim Schmelzen* untersucht. Dieselben geben für jedes einzelne Metall die in der Literatur enthaltenen Notizen und den Gang der Versuche, bei welchen Sie einen Körper nur dann als schwimmend bezeichnen, wenn derselbe nach dem Untertauchen sich wieder bis zur Oberfläche der Flüssigkeit oder mit einzelnen Theilen darüber hinaus hebt und nennen einen Versuch dieser Art einen Fundamentalversuch. Von den acht der Untersuchung unterworfenen Metallen zeigten sechs, nämlich *Zinn*, *Zink*, *Wismuth*, *Antimon*, *Eisen*, *Kupfer*, bei dem Fundamentalversuch vollkommen deutlich, dafs der

(1) Phil. Mag. [5] **11**, 295 bis 299. — (2) Ann. Phys. Beibl. **5**, 817 aus Nat. 1881, **24**, 470. — (3) Ann. Phys. [2] **13**, 43 bis 83; vgl. JB. f. 1880, 1247.

Uebergang vom flüssigen zum festen Zustande mit einer Ausdehnung verbunden ist, daſs also das Metall im festen Aggregatzustande ein kleineres specifisches Gewicht besitzt als das gleich temperirte flüssige. Bei dreien der untersuchten Metalle gelang es, annähernde Werthe für die Gröſse der Ausdehnung zu gewinnen; es ist nämlich das Verhältniſs des specifischen Gewichts S des flüssigen Metalls zu demjenigen s des festen Metalls bei gleicher Temperatur für das Zinn $\frac{S}{s} = 1{,}007$; für das Zink $\frac{S}{s} = 1{,}002$; für das Wismuth $\frac{S}{s} = 1{,}04$. Zwei Metalle, *Blei* und *Cadmium*, lieſsen eine sichere Entscheidung nicht zu. Daher muſs man als Regel über das Verhalten der Metalle im Momente des Uebergangs aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand den Satz aufstellen : Die Metalle dehnen sich im Momente des Erstarrens aus, so daſs das feste Metall weniger dicht als das flüssige gleicher Temperatur ist. Hiermit stimmt auch das Verhalten des *Guſseisens,* welches nach Wrightson (1) sich in Bezug auf seine Volumänderung beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand wie das Eis verhält. Von der Untersuchung der *Legirungen* wurde abgestanden, da der Vorgang des Schmelzens mit sehr eigenthümlichen Erscheinungen verbunden ist und insbesondere die Gleichartigkeit der geschmolzenen Masse nicht sicher verbürgt ist. Bezüglich der *Silicate* miſslang bei der Hochofenschlacke von Wasseralfingen der Nachweis des Schwimmens und Aufsteigens eines festen Stückes im flüssigen Material.

F. D. Brown (2) untersuchte das *Volum* von verschiedenen *Flüssigkeitsgemischen* und beobachtete wie Bussy und Buignet (3) sehr häufig beim Mischen eine Volumvergröſserung. In folgenden Tabellen sind die Resultate der Arbeit zusammengestellt :

(1) Naturforscher vom 4. Dec. 1880; siehe auch den nächstvorstehenden Artikel. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 202. — (3) JB. f. 1864, 62; f. 1867, 69.

1) *Schwefelkohlenstoff* und *Benzol*. Temperatur 19,80° :

Proc. CS_2	Veränderung des Volums	Proc. CS_2	Veränderung des Volums
0	+ 0,0000	60	+ 0,0082
10	+ 0,0022	70	+ 0,0072
20	+ 0,0041	80	+ 0,0057
30	+ 0,0058	90	+ 0,0034
40	+ 0,0072	100	+ 0,0000
50	+ 0,0082	—	—

2) *Kohlenstofftetrachlorid* und *Schwefelkohlenstoff*; ersteres war zur Untersuchung mittelst Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht (unter Hinzufügung von Antimonpentachlorid), Destillation mit Wasserdampf nach dem Waschen, Schütteln mit verdünnter Sodalösung, danach concentrirter Schwefelsäure und Fractionirung über dieser gereinigt. Der Körper siedete zwischen 76,4 und 76,5° und besafs bei 20° eine Dichte von 1,59742 bezogen auf Wasser von 20°. Auch der Schwefelkohlenstoff war in gleicher Weise gereinigt; er zeigte eine Dichte von 1,26583. Den gefundenen Werthen über die wirkliche Dichte sind die berechneten in der Tabelle beigesetzt; letztere sind mittelst der Correction $c = \Theta \times D \times 0,000012$ gegeben, in welcher Θ hundertstel Grade darstellt von 20° an (negativ unterhalb und positiv oberhalb), D die beobachtete Dichte und 0,000012 den Ausdehnungscoëfficient für Schwefelkohlenstoff sowie Kohlenstofftetrachlorid bedeutet, welcher bei 20° für beide Körper ungefähr gleich ist :

Nr. der Mischung	Gewicht von CCl_4	Gewicht von CS_2	Proc. von CCl_4 in Mol.	Gefundene Dichte	Temperatur für die beobachteteDichte	Dichte, corr. auf 20°	Berechnete Dichte	Quotient aus der berechn. durch d. wahre Dichte
I	15,606	70,570	9,840	1,31272	19,98	1,31269	1,31527	1,00197
II	15,538	31,709	19,474	1,35433	19,98	1,35430	1,35857	1,00315
III	23,757	27,782	29,676	1,39435	19,97	1,39430	1,39976	1,00391
IV	31,810	23,573	39,974	1,43117	19,91	1,43102	1,43718	1,00430
V	31,686	15,652	49,976	1,46426	19,91	1,46410	1,47009	1,00409
VI	32,025	10,910	59,161	1,49223	19,96	1,49216	1,49773	1,00373
VII	31,852	6,808	69,779	1,52219	20,07	1,52232	1,52698	1,00306
VIII	63,315	7,699	80,231	1,55012	19,96	1,55005	1,55331	1,00210
IX	71,168	4,577	88,471	1,57057	20,00	1,57057	1,57253	1,00125

Die Ausdehnung des Volums für je einen Zuwachs von 10 Proc. CCl_4 ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

Proc. CCl_4	Ausdehnung	Proc. CCl_4	Ausdehnung
10	+ 0,00197	60	+ 0,00367
20	+ 0,00320	70	0,00302
30	+ 0,00395	80	0,00212
40	+ 0,00429	90	0,00111
50	+ 0,00410	100	0,00000

3) *Kohlenstofftetrachlorid* und *Benzol.* Die resp. Dichten der Substanzen waren : $CCl_4 = 1{,}59742$ und $C_6H_6 = 0{,}88038$:

Nr. der Mischung	Gewicht von CCl_4	Gewicht von C_6H_6	Proc. von CCl_4 in Mol.	Gefundene Dichte	Temperatur für die beobachteteDichte	Dichte, corr. auf 20°	Berechnete Dichte	Quotient aus der berechn. durch d. wahre Dichte
I	15,223	73,546	9,489	0,95388	20,00	0,95388	0,95380	0,999918
II	15,469	32,412	19,467	1,02983	20,00	1,02983	1,02971	0,999880
III	23,635	28,726	29,415	1,10433	19,96	1,10429	1,10408	0,999813
IV	31,734	24,653	39,563	1,17829	19,96	1,17825	1,17796	0,999751
V	32,035	16,502	49,578	1,25117	20,03	1,25120	1,25101	0,999845
VI	31,439	10,951	59,252	1,32001	20,03	1,32004	1,31974	0,999770
VII	47,595	10,438	69,784	1,39363	20,00	1,39363	1,39331	0,999770
VIII	63,108	8,173	79,637	1,46116	20,00	1,46116	1,46099	0,999881
IX	110,785	6,286	89,926	1,53066	19,96	1,53059	1,53049	0,999934

Die Correction c für die siebente Columne wurde nach der Formel : $c = \theta \times D \times 0{,}000011$ berechnet; die Contractionen für den Zuwachs von je 10 Proc. CCl_4 sind die folgenden :

Proc. CCl_4	Contraction	Proc. CCl_4	Contraction
10	0,00010	60	0,00021
20	0,00014	70	0,00020
30	0,00020	80	0,00018
40	0,00024	90	0,00008
50	0,00022	100	0,00000

Um zu untersuchen, ob, wie das Verhalten des Kohlenstofftetrachlorid-Benzol-Gemisches es auszusagen schien, diejenigen Flüssigkeiten beim Mischen keine erhebliche Volumänderung

erleiden, deren Dampftension nahezu die gleiche ist, wurde folgendes Gemisch noch ins Bereich der Betrachtung gezogen: *Dichloräthan* und *Benzol*. Käufliches Dichloräthan wurde zu dem Ende mit Kaliumhydroxyd, sodann mit Schwefelsäure, beidemal unter Erwärmen, behandelt und endlich rectificirt. Das zwischen 84 und 84,5⁰ Siedende kam zur Anwendung; es besaſs bei 20⁰ eine Dichte von 1,25105. Das angewendete Benzol hatte die Dichte 0,88036. In der siebenten Columne der folgenden Tabelle ist die Correction $c = \Theta \times D \times 0,000011$:

Nr. der Proben	Gewicht von $C_2H_4Cl_2$	Gewicht von C_6H_6	Proc. in Mol. von $C_2H_4Cl_2$	Beobachtete Dichte	Beobachtungstemperatur	Dichte, corr. auf 20⁰	Berechnete Dichte	Quotient aus der berechn. durch d. wahre Dichte
I	5,295	16,200	20,478	0,94767	20,20	0,94790	0,94968	1,00188
II	13,893	16,351	40,100	1,01598	20,20	1,01622	1,01906	1,00280
III	20,558	10,587	60,473	1,09124	20,12	1,09139	1,09440	1,00276
IV	27,272	5,533	79,523	1,16570	20,12	1,16587	1,16809	1,00191

Aus diesen Zahlen erhellt also, daſs der Schluſs, wonach Körper mit nahezu den gleichen Siedepunkten sich ohne Volumänderung mischen, nicht gemacht werden darf. — Ferner prüfte Brown ein Gemisch von *Dibromäthan* und *Benzol*, welche Körper ungefähr gleiches Molekularvolum (bei 20⁰ ungefähr 86,6 resp. 88,6) besitzen, während ihre Siedepunkte ziemlich auseinander liegen (131 resp. 80⁰). Das zu den Versuchen I bis V verwendete Dibromäthan wurde analog dem Dichloräthan gereinigt, hatte den Siedepunkt 129,6 bis 130,1 und die Dichte bei 20⁰ = 2,17053; das für VI und VII dienende siedete zwischen 130,1 und 131,4 und besaſs die Dichte 2,17626. Da der Ausdehnungscoëfficient des Dibromäthans bei 20⁰ ungefähr gleich ist dem des Benzols, so wurde für die Correction c gesetzt $c = \Theta \times D \times 0,000010$:

Nr. der Mischung	Gewicht von $C_2H_4Br_2$	Gewicht von C_6H_6	Proc. in Mol. $C_2H_4Br_2$	Beobachtete Dichte	Beobachtungstemperatur	Corr. Dichte	Berechnete Dichte	Quotient aus der berechn. durch d. wahre Dichte
I	32,867	13,199	50,815	1,52438	20,19	1,52467	1,52864	1,00260
II	43,543	6,682	72,999	1,81275	20,01	1,81277	1,81638	1,00199
III	22,396	19,114	32,711	1,29268	20,01	1,29269	1,29597	1,00254
IV	19,738	11,443	41,713	1,40775	20,01	1,40776	1,41142	1,00260
V	11,488	22,009	17,801	1,10383	20,01	1,10384	1,10577	1,00175
VI	33,195	8,946	60,622	1,65465	19,97	1,65460	1,65811	1,00212
VII	22,123	17,884	33,916	1,30946	19,97	1,30942	1,31256	1,00240

Die Tabelle zeigt, daſs beim Mischen von Dibromäthan und Benzol eine Ausdehnung des Volums statthat, daſs also gleiches Molekularvolum von Flüssigkeiten keineswegs Mischung ohne Aenderung des Volums bedingt. Die Zahlen sagen aber zugleich aus, daſs die Volumausdehnung bei diesem System fast die gleiche wie für Dichloräthan-Benzol ist. In Folge dessen wurde mit der Kohlenstofftetrachlorid-Benzolmischung eine solche von *Kohlenstofftetrachlorid* und *Toluol* verglichen, wobei es sich in der That zeigte, daſs *chemisch-verwandte* Mischungen ähnliche Volumänderungen zeigen können, während, wie eben constatirt wurde, physikalische Aehnlichkeit auf die Volumänderung des Körpers beim Mischen keinen Einfluſs zu haben scheint. Das zu dem Zwecke verwendete Kohlenstofftetrachlorid hatte den Siedepunkt 76,45 bis 76,60° (uncorr.) und das spec. Gewicht 1,59712; das Toluol, welches zur besonderen Reinigung noch über Natrium rectificirt worden war, siedete zwischen 110,9 und 111,2° und besaſs die Dichte 0,86684 bei 20°. Die Correction c wurde gleichgesetzt $c = \theta \times D \times 0{,}000011$:

Nr. der Mischung	Gewicht von CCl_4	Gewicht von C_7H_8	Proc. von CCl_4	Beobachtete Dichte	Beobachtungstemperatur	Corr. Dichte	Berechnete Dichte	Quotient aus der berechn. durch d. wahre Dichte
I	9,922	23,592	20,080	1,00260	20,04	1,00265	1,00256	0,99991
II	12,894	18,173	29,769	1,07007	20,05	1,07013	1,06988	0,99976
III	17,618	15,897	39,834	1,14124	20,05	1,14130	1,14113	0,99985
IV	25,798	15,748	49,460	1,21054	20,27	1,21090	1,21055	0,99971
V	23,873	12,987	52,339	1,23176	20,20	1,23203	1,23156	0,99962
VI	25,414	10,351	59,406	1,28404	20,27	1,28442	1,28277	0,99872
VII	—	—	—	—	—	—	—	—
VIII	51,046	7,963	79,294	1,43416	20,20	1,43447	1,43408	0,99973

W. Dittmar (1) benutzt eine Differentialmethode zur *Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten*, indem Er den geringen Dichtigkeitsunterschied zweier Flüssigkeiten findet durch Wägen eines, einmal mit der einen und dann mit der anderen Flüssigkeit gefüllten, cylindrischen Gefäfses, mit eng durchbohrtem Stopfen und Haken zum Aufhängen, in einer der beiden Flüssigkeiten, nachdem ein für allemal die Capacität v des Gefäfses für Wasser bestimmt worden ist. Es seien die spec. Gewichte s' und s'', die beobachteten Gewichte p' und p'', so ist $v\,(s'' - s') = p'' - p'$ oder $s'' - s' = \frac{p'' - p'}{v}$.

O. J. Broch (2) giebt *Volum* und *spec. Gewicht* des *Wassers* zwischen 0 und 30° für alle Zehntelgrade.

Laura M. Passavant (3) hat das *spec. Volum des Chlorals* bestimmt. Das spec. Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser zu 4° ergab sich zu 1,54179 und 1,54170 und die Volumänderung mit der Temperatur wird ausgedrückt durch $V = 1 + 0{,}001109498\,t + 0{,}0000013338\,t^2 + 0{,}0000000051827\,t^3$. Hiernach ist bei dem corrigirten und reducirten Siedepunkt von 97,73° das relative Volum = 1,12602; das spec. Gewicht 1,3692, das spec. Volum 107,37, in Uebereinstimmung mit den Beob-

(1) Chem. News **44**, 51. — (2) Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mesures 1881, **1**, A. 59 bis 64, nach einer Notiz in Ann. Phys. Beibl. **5**, 554. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 53 bis 57.

achtungen von Thorpe (1). Das spec. Volum berechnet sich zu 107,8 für C = 11; Cl = 22,7; H = 5,5; O = 12,2 und zeigt demnach, dafs das Sauerstoffatom im Chloral genau den nämlichen Werth wie im Aldehyd hat.

W. Ramsay (2) hat in Fortsetzung Seiner (3) früheren Untersuchungen über die Dichte von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten die *Volume* einiger Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthren-Reihe bestimmt. Für die berechneten Volume ist nach H. Kopp (4) gesetzt : H = 5,5; C = 11; O = 7,8 und 12,2. Die gefundenen Werthe sind durchweg kleiner als die berechneten, in der Benzolreihe im Mittel um 3,92 und in den höheren Reihen um mit der gröfseren Anzahl condensirter Kohlenstoffatome und zur Wirkung kommender Verwandschaftseinheiten zunehmende Beträge.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Molekularvolum		Unterschied
			gefunden	berechnet	
Benzol . . .	C_6H_6	80°	95,80	99	3,20
Toluol . . .	C_7H_8	111	118,51	121	2,49
Xylol	C_8H_{10}	135 bis 140°	136,85	143	6,15
Mesitylen . .	C_9H_{12}	163,5 „ 164	162,19	165	2,81
Cymol	$C_{10}H_{14}$	175°	181,62	187	5,38
Chlorbenzol . .	C_6H_5Cl	135	114,47	116,3	2,83
Phenol . . .	C_6H_6O	180	101,17	106,8	5,63
Benzylchlorid .	C_7H_7Cl	176	133,17	136,3	3,13
Benzoësäure . .	$C_7H_6O_2$	255	126,00	130,0	4,00
Methylbenzoat .	$C_8H_8O_2$	196	149,76	152,0	2,24
Methylsalicylat .	$C_8H_8O_3$	217	155,90	159,6	3,70
Thymol . . .	$C_{10}H_{14}O$	235	189,33	194,8	5,47
Naphtalin . .	$C_{10}H_8$	—	145,46	154	8,54
Naphtol . . .	$C_{10}H_8O$	—	149,56	161,8	11,24
Anthracen . .	$C_{14}H_{10}$	—	195,82	209	13,18
Phenanthren . .	$C_{14}H_{10}$	—	196,71	209	12,29

W. Ramsay (5) bestimmt ferner das *spec. Volum des Stickstoffs* N zu 7 im Mittel statt des bisherigen Kopp'schen (6) Werthes 2,3, indem Er von den von Ihm (7) ermittelten spec. Volumen der aromatischen Stickstoffverbindungen Anilin $C_6H_5NH_2$,

(1) JB. f. 1880, 19. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 63 bis 66. — (3) JB. f. 1879, 43 bis 46. — (4) JB. f. 1855, 18 ff. und f. 1856, 21 ff. — (5) Chem. Soc. J. **39**, 66 bis 68. — (6) JB. f. 1856, 22. — (7) JB. f. 1879, 46.

Toluidin $C_7H_7NH_2$ und Dimethylanilin $C_8H_9NH_2$, gemäfs dem in dem nächstvorstehenden Artikel erwähnten Ergebnifs, das für je C_6H_5 um 3,5 verminderte berechnete Volum von C_6H_7, C_7H_9 und C_8H_{11} abzählt. So z. B. ist das spec. Volum von Dimethylanilin $C_8H_{11}N$ = 152,4; für C_8H_{11} findet man das Volum zu $8 . 11 + 11 . 5{,}5 - 3{,}5 = 145{,}0$; es bleibt daher für N das spec. Volum $152{,}4 - 145 = 7{,}4$.

P. Volkmann (1) hat das *spec. Gewicht* des destillirten *Quecksilbers* bei 0° bestimmt. Sämmtliche gefundenen Zahlenwerthe sind kleiner als die von Regnault (2) angeführten. Zu einem Theil rührt diese Abweichung von der Berücksichtigung der sofortigen Volumvermehrung durch den Druck des Quecksilbers auf die Wände des Pyknometers her, zum anderen Theil von der Füllungsmethode der Ballons, indem Regnault die letzteren mit Quecksilber auskochte, wodurch in Folge der Einwirkung der hohen Temperatur auf das Glas eine dauernde Volumvermehrung eintrat, die den Werth des spec. Gewichts vergröfserte. Die noch bleibenden Fehlerquellen in den Nachwirkungsdilatationen des Glases, welche einerseits von der Verfertigung der Pyknometer und andererseits von dem Druck herrühren, dürften verhältnifsmäfsig klein sein. Nach Volkmann's Bestimmungen ist das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0° zu 13,5953 zu setzen, worin die letzte Stelle höchstens noch um eine Einheit zweifelhaft sei. Diese Genauigkeit dürfte bis jetzt bei allen vorkommenden Anwendungen ausreichen; zudem sei auch die Dichtigkeit des Wassers bei 0° nicht soweit bekannt, als dafs eine genauere Angabe des Zahlenwerthes Sinn hätte.

O. J. Broch (3) giebt für das Gewicht des Liters *atmosphärischer Luft* bei dem Druck von 1 mm normaler Barometerhöhe und bei der normalen Temperatur t in Grammen : $p_{t,1} = \frac{1{,}293052}{1 + 0{,}00367\ t} \cdot \frac{1}{760}$. Dabei ist angenommen, dafs

(1) Ann. Phys. [2] **14**, 209 bis 222. — (2) Mém. de l'acad. de France 1847, **21**, 158. — (3) Ann. Phys. Beibl. **5**, 553.

die trockene Luft 0,0004 Thle. Kohlensäure enthält, und ist 0,00367 der von der französischen Section angenommene Werth des Ausdehnungscoëfficienten der Luft bei constantem Druck für jeden Normalgrad.

M. Th. Edelmann (1) beschreibt einen Apparat zur *Bestimmung des spec. Gewichts von Gasen,* welcher darauf beruht, daſs man auf eine dünne vollkommen elastische Membran Gassäulen von gleicher Höhe drücken läſst und aus der Gröſse und Art der Durchbiegungen der Membrane das spec. Gewicht bestimmt. Der wesentlichste Theil des Apparates ist eine Metalltrommel, deren obere Decke wie bei dem Dosen-Aneroïdbarometer mit einer wellenförmigen Metallmembrane von 0,1 mm Dicke verschlossen ist. Zur Calibrirung des Apparates nimmt man ein Gas von bekanntem spec. Gewicht.

L. Cailletet und P. Hautefeuille (2) haben Untersuchungen über die *Verflüssigung von Gasmischungen* ausgeführt. Zunächst erstreckten sich die Beobachtungen auf die Flüssigkeit, welche durch *Cyan* und *Kohlensäure* gebildet wird, weil jeder von beiden Körpern für sich im flüssigen Zustand bekannt ist und im gasförmigen, und weil ferner bei gewissen Temperaturen nur einer der beiden die Fähigkeit besitzt, sich zu condensiren. Es zeigte sich eine Contraction von ungefähr 0,01 des Gesammtvolums bei 0° für an Kohlensäure reiche Mischungen und eine Ausdehnung von 0,003 bei schwachem Kohlensäuregehalt. Man darf daher in erster Annäherung unter Vernachlässigung dieser Volumänderungen die Dichte der einen Flüssigkeit berechnen aus den bekannten Dichtigkeiten der Mischung und der anderen Flüssigkeit. Die Dichte der Kohlensäure in der Flüssigkeitsmischung ändert sich wirklich regelmäſsig mit steigender Temperatur, auch wenn man die kritische Temperatur erreicht und selbst überschreitet. Es besteht keine jähe Volumänderung bei 31°. Daher darf man annehmen, daſs die Kohlensäure bei Gegenwart flüssigen Cyans den flüssigen

(1) Ann. Phys. Beibl. 5, 483, aus Carl's Rep. 17, 261 bis 264. — (2) Compt. rend. 92, 901, 1086.

Zustand auch oberhalb dieser Temperatur bewahrt. Indem nun Cailletet und Hautefeuille das Verhalten der Mischungen von Cyan und Kohlensäure auch für andere Gasmischungen als zutreffend voraussetzen, haben Dieselben die *Dichte* des bei Gegenwart von Kohlensäure *verflüssigten Sauerstoffs* (1), *Stickstoffs* und *Wasserstoffs* bestimmt. Die nachstehende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse, welche mit Mischungen von ungefähr 1 Volum Sauerstoff und 7 Volumen Kohlensäure, 1 Volum Stickstoff und 11,4 Volumen Kohlensäure, 1 Volum Wasserstoff und 8 Volumen Kohlensäure erhalten wurden :

Temperatur	Druck in. atm	Dichte des mit Kohlensäure verflüssigten		
		Sauerstoffs	Stickstoffs	Wasserstoffs
0°	200	0,58	—	—
	275	0,65	0,37	0,025
	300	0,70	0,38	0,026
— 23°	200	0,84	0,41	—
	250	—	0,42	—
	275	0,88	0,43	0,032
	300	0,89	0,44	0,033

Die bei den zwei Temperaturen von 0 und — 23° unter gleichen Drucken gefundenen Dichten des verflüssigten Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs zeigen, dafs die Ausdehnungscoëfficienten dieser Körper nur wenig von einander verschieden sind, indem die Dichten in fast dem gleichen Verhältnifs stehen.

G. F. Rodwell (2) hat die *Ausdehnung* des *Bleijodids* PbJ_2 und des *Bleisilberjodids* PbJ_2, AgJ untersucht. Der cubische Ausdehnungscoëfficient des Bleijodids beträgt für 1° zwischen 0 und 205° : 0,00008317; zwischen 205 und 253° : 0,0006378; zwischen 253° und dem Schmelzpunkt 383° : 0,000180. Das Bleisilberjodid hat zwischen 0 und 118° einen cubischen

(1) Die Dichte des *flüssigen Sauerstoffs* war von R. Pictet (JB. f. 1878, 41) zu 0,98 berechnet und von Offret (Ann. chim. phys. [5] **19**, 271) in den wahrscheinlicheren provisorischen Werth 0,840 umgeändert worden. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 1881, **32**, 23 bis 25; ausführlich 540 bis 552; Chem. News **43**, 169.

Ausdehnungscoëfficienten von 0,0000306; zwischen 118 und 124° nimmt es Wärme auf ohne Volumänderung; zwischen 124 und 139° zieht es sich zusammen; zwischen 139 und 144° wird wieder Wärme absorbirt ohne Volumänderung; oberhalb 144° dehnt sich die Legirung aus mit einem Coëfficienten von 0,0001150.

J. M. Crafts und F. Meier (1) haben die Aenderung der *Dichte des Joddampfs* mit der Temperatur bei niedrigen Spannungen von 0,1; 0,2; 0,3 und 0,4 atm nach mehreren Methoden bestimmt in Hinsicht auf die beträchtliche Verschiedenheit, welche bezüglich der gegen 1050° gefundenen Dichte immerhin noch zwischen Ihren und V. Meyer's Zahlen besteht (2). Dieselben beobachteten, daſs z. B. bei 355° die Dämpfe des Jods denselben Ausdehnungscoëfficienten und denselben Zusammendrückungscoëfficienten besitzen wie die Luft, daſs die Dichtigkeitsänderung bei steigender Temperatur rasch anwächst bis zur Mitte der Dichtigkeitscurve und weiterhin bis zu Null abnimmt, indem für die schwachen Spannungen die Dichte zwischen 1400° und 1520° von Neuem constant und gleich der Hälfte der normalen wird. Hierin bestätigt sich die Genauigkeit der früheren Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen von Crafts und Meier (3) und die Richtigkeit der Annahme, daſs eine Dissociation vorliege, welche durch die einfachen und genau zutreffenden chemischen Zusammensetzungen J_2 und J begrenzt wird (4).

V. Meyer (5) nimmt vorläufig Umgang von der Fortsetzung Seiner (6) Arbeiten über die *Dampfdichten der Halogene*, unter der Voraussetzung, daſs Crafts (7) die Untersuchungen über Chlor und Brom nach von Demselben erreichter Beschaffung eines genügend geräumigen Feuerraums von noch höherer Temperatur, als sie bisher angewandt worden, in ähnlicher

(1) Compt. rend. **92**, 39; im Ausz. Chem. Centr. 1881, 100. — (2) Siehe JB. f. 1880, 27, 28. — (3) JB. f. 1880, 26. — (4) Siehe auch Alex. Naumann, JB. f. 1880, 142. — (5) Ber. 1881, 1453. — (6) JB. f. 1879, 50; f. 1880, 24, 27, 29, 30. — (7) Siehe JB. f. 1880, 25 bis 28; diesen JB. diese Seite.

Weise zum Abschlufs bringe wie für das Jod. Aus dem Umstand, dafs die Dissociation am leichtesten beim Jod und am schwierigsten beim Chlor eintritt, könne der Schlufs gezogen werden, dafs die graduelle Verwandtschaft der Halogene zu ihren gleichen Atomen derselben Reihe folge wie ihre Affinität zu anderen Stoffen. — Die *Dampfdichten* von *Arsen* und *Phosphor* fand V. Meyer erheblich kleiner als den Formeln As_4 und P_4 entspricht; die gefundenen Zahlen liegen zwischen diesen und den Werthen As_2 und P_2 und würden Versuche bei noch höherer Temperatur wahrscheinlich zu letzteren Zahlen führen. — *Chlorberyllium* gab beim Verdampfen selbst im Stickgas stets etwas Chlor ab. — Auch wasserfreies *Eisenchlorür* zeigt Zersetzung im Stickgas; in trockenem Salzsäuregas sublimirt es ganz unzersetzt und ohne Rückstand in weifsen Blättchen; Dampfdichtebestimmungen in diesem Gase ergaben Werthe, die in der Mitte zwischen den für Fe_2Cl_4 und $FeCl_2$ berechneten liegen. Das *Eisenchlorür* scheint also, ähnlich wie nach V. Meyer's (1) Versuchen das *Zinnchlorür*, bei niederer Temperatur die Formel Fe_2Cl_4 zu haben, sich in der Hitze aber allmählich in $FeCl_2$ zu verwandeln.

L. Valente (2) bringt für *Dampfdichtebestimmungen* am Apparat von V. Meyer (3) als Verschlufs (4) des T-Rohres ein dickwandiges Kautschukrohr an, welches dicht über dem Glase durch einen federnden Quetschhahn und 6 cm weiter oben durch einen Schraubenquetschhahn geschlossen ist. Zwischen beiden befindet sich das Gefäfs mit Substanz, welches im geeigneten Augenblick durch Oeffnen des unteren Quetschhahnes zum Fallen gebracht wird. Die Menge der eingeschlossenen Luft soll hierbei vor und nach dem Oeffnen des unteren Hahnes dieselbe bleiben. Bei oxydirbaren Substanzen wird statt des Stickstoffs zur Füllung des Apparates der leichter rein darzustellende Wasserstoff angewandt.

(1) Ber. 1880, 813. — (2) Ber. 1881, 1727 (Ref.) aus Gazz. chim. ital. 1881, 183. — (3) JB. f. 1878, 31; f. 1879, 48; vgl. JB. f. 1880, 27. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 31.

W. G. Mixter (1) bestimmte die *Dampfdichte* einiger *Ammonverbindungen* in der Barometerleere. Das Gewicht von 1 ccm Wasserstoff wurde = 0,0000896, das von Ammoniakgas = 0,000762, der Ausdehnungscoëfficient = 0,00366 zur Berechnung gezogen. 1) *Essigs. Ammonium*. In der folgenden Tabelle sind die Experimente A mit 0,060 g *Ammoniumsesquiacetat* (erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas in Eisessig und nachheriges Erhitzen des Products im Wasserbad während einiger Stunden auf 100°) gemacht; zu den übrigen Versuchen wurde trocknes Ammoniakgas mit Essigsäure in nahezu molekularem Verhältnifs im Eudiometer zusammengebracht :

	A		B			C		D	E
Gewicht Essigsäure	—			0,0323		0,0388		0,2437	0,0485
Gewicht Ammoniak	—			0,0096		0,0106		0,0691	0,0139
ccm NH_3 bei 0° u. 760mm	—			12,6		13,9		90,7	18,2
Temperatur	131,2	183,6	100,4	130,0	182,6	100,4	130	184,6	185
Druck in mm . . .	274,8	314,4	81,0	101,8	118,5	82,7	120,4	552,6	345,6
Volum in ccm . . .	111,4	125,0	250,6	257,3	264,4	236,5	250,6	397,1	132,4
Dichte : H = 1 . .	24,6	21,7	24,0	20,0	18,9	29,3	20,5	20,3	19,4
Druck auf Essigsäure	148,5	187,1	28,8	47	58,2	21,6	58,2	261,7	170,4
Dichte der Essigsäure in Ammoniakgas	38,3	30,5	52,3	33,5	29,8	88,4	33,3	33,4	30,6
Dichte der Essigsäure H = 1 (nach Naumann (2)	35,7	30,8	38,5	33,5	—	—	—	32,1	30,8
Dichte beim Druck	157,5	191,5	77,7	93	—	—	—	269	191,5
Dichte bei der Temperatur	130	185	100	130	—	—	—	185	185

(1) Am. Chem. J. 3, 153. — (2) JB. f. 1870, 62.

Die theoretische Dichte eines Gemisches von 6 Vol. Am und 4 Vol. Essigsäure (Versuch A) ist gleich 21,4; d 2 Vol. jeder Substanz ist gleich 19,25. Acetamid liefs sic Beendigung der Versuche in den Röhren nicht auffinde es nicht während der Operation gebildet und später wi Ammoniumacetat zurückverwandelt war, bewies die Tha dafs sich Acetamid (0,0761 g) bei 188,5° und einem Dru 266,8 mm nicht ganz verflüchtigen liefs. Wurde Wasser (dem Amid hinzugefügt und diefs von Neuem auf 185,5 einem Druck von 523 mm erhitzt, so zeigte sich auch hie völlige Verdampfung bei 185,5° und 523 mm Druck; und dem sodann Essigsäure (0,021 g) hinzugefügt worde abermals auf 185° während einiger Zeit erhitzt war, k die sich vorfindenden Krystalle sämmtlich in Aether werden. Hieraus geht gleichfalls hervor, dafs in den Versuchen Acetamid nicht vorübergehend gebildet worde 2) *Benzoës. Ammonium.* 4,14 ccm Ammoniakgas mit 0,028 zoësäure zusammengebracht gaben bei 189° und einem von 134,5 mm ein auf 0° und 760 mm reducirtes Volu 8,8 ccm. — Die Versuche mit folgenden Substanzen wurde der Verdrängungsmethode Victor Meyer's (1) ausg bei welcher der Apparat eine ähnliche Abänderung erhie Meier und Crafts (2) sie beschrieben haben. 3) *Fl cium-Ammoniak* $SiF_4, 2NH_3$. Die Substanz wurde r Einleiten von trocknem Fluorsilicium in einem Ueberschu trocknem Ammoniak bereitet; die Resultate waren:

Substanz	ccm Gas	bei d. Temperatur	Druck (bei 0°)	D
0,0331	17,3	23°	759,4	
0,0311	16,5	19°	760,6	

Ein Gemisch von 4 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Fluors besitzt die theoretische Dichte 23 (H=1). 4) *Fluorbor-Am* BF_3, NH_3. Dasselbe entsteht analog dem Fluorsilicium-A niak durch Einleiten von Fluorbor in trocknes Ammonia ist wie die vorhergehende Substanz vollkommen flüchti

(1) JB. f. 1878, 25; f. 1879, 48. — (2) JB. f. 1880, 25 ff.

greift es das Glas an, wodurch die folgenden Zahlen eine Erklärung finden :

Substanz	ccm Gas	bei d. Temperatur	Druck (bei 0°)	Dichte
0,0329	17,6	19,4°	754,8	23
0,0322	17,4	20,8°	754,4	22,9
0,0330	17,7	22,6°	765,9	23
0,0322	17,4	24,6°	765,9	23,1.

Die theoretische Dichte eines Gemisches von 2 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Fluorbor ist 21,3. 4) *Zinntetrachlorid-Ammoniak* $SnCl_4$, 2 NH_3 wurde gleichfalls analog obiger Substanz gewonnen; das dazu dienende Zinntetrachlorid war zur Befreiung von der Feuchtigkeit über Schwefelsäure destillirt :

Substanz	ccm Gas	bei d. Temperatur	Druck (bei 0°)	Dichte
0,0598	16,4	23°	750,9	46
0,0806	19,8	23,4°	750,9	45.

Die theoretische Dichte von 6 Vol. ist gleich 48,9. Im folgenden Versuch wurde der Apparat statt mit Luft mit Stickstoff gefüllt, der zur Befreiung von Spuren Sauerstoff über glühendes Kupfer und Kupferoxyd geleitet worden war :

Substanz	ccm Gas	bei d. Temperatur	Druck (bei 0°)	Dichte
0,0771	22,3	29,4°	760	44,5.

In den drei Versuchen wurde constatirt, dafs das Glasrohr angegriffen war; auch hinterblieb ein nachweisbarer, nicht verflüchtigter Rückstand, da die Substanz bei der Temperatur des schmelzenden Blei's sich nur langsam vergast. — Im Allgemeinen geht aus obigen Versuchen hervor, dafs sich essigs. und benzoës. Ammon unter geringem Druck erhitzt in Säure und Ammoniak zerlegen; die anderen Ammoniakverbindungen erfahren die Dissociation in letzteres und ihre übrigen resp. Bestandtheile bei einer Temperatur oberhalb 300°.

W. Müller-Erzbach (1) hat die *Volumverhältnisse* bei der Bildung und Umsetzung von *Sauerstoffsalzen* mit den dabei *entbundenen Wärmemengen* verglichen. Ein absolutes Mafs für die Verwandtschaft können die frei werdenden Wärmemengen

(1) Ber. 1881, 217 bis 222; vgl. S. 21.

zwar nicht abgeben, aber sie sind als erster Anhalt dafür von hervorragender Wichtigkeit. Wenn man die frei werdende Wärme allgemein als ein Kennzeichen des chemischen Actes hinstellen will, so erscheine dazu für feste Körper die Volumverringerung jedenfalls gleich berechtigt. Derselbe (1) fand die *Verdichtung* bei der Bildung der *Haloïdsalze* um so gröfser, je gröfser die Bildungswärme derselben ist. Nach diesen und anderen (2) einschlägigen Beobachtungen hält Müller-Erzbach (3) die Annahme für hinreichend begründet, dafs die chemischen Umsetzungen von festen und flüssigen Körpern zu Endproducten desselben Aggregatzustandes sich allgemein nach dem *Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung* vollziehen. Letzterem gemäfs findet Er nachstehende Reihenfolge für die chemische Verwandtschaft des *Fluors* zu den *Metallen* : Rb-K-Na-(Li,Ba, Sr,)-Ca-Mg-Pb-Ag und aus einer anderen Gruppe Al-As. Dabei sind durch die Klammern diejenigen Metalle bezeichnet, für welche die gegenseitige Stellung unentschieden ist.

A. Butlerow (4) hat die Versuche von Carnelley (5) über *Eis* unter *kritischem Druck* mit einem etwas bequemeren Apparat wiederholt. Er kommt zu der Ansicht, dafs die Temperatur des Quecksilbers im Thermometer unter den Versuchsbedingungen Carnelley's steigen konnte ohne eine Temperaturerhöhung des Eises selbst.

J. H. Poynting (6) hat die *Zustandsänderung* vom Festen zum Flüssigen näher erörtert. Gewöhnlich unterscheidet man zwei Typen, den des Eis-Wassers und den des Siegellacks oder Phosphors. Im ersteren Falle bleibt der Körper fest bis zum Schmelzpunkt, dann tritt Schmelzen an der Oberfläche ein unter Mitwirkung einer bestimmten latent werdenden Wärmemenge; im zweiten Falle tritt mit steigender Temperatur ein schritt-

(1) Ann. Phys. [2] **13**, 522 bis 528; siehe auch schon JB. f. 1870, 18. — (2) JB. f. 1873, 13; f. 1875, 18; f. 1879, 21. — (3) Ber. 1881, 2212 bis 2214. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. **27**, 274 bis 282. — (5) JB. f. 1880, 40. — (6) Phil. Mag. [5] **12**, 32 bis 48; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **5**, 772 bis 775.

weises Erweichen ein, ohne ein bestimmtes Stehenbleiben der Temperatur und ohne bestimmte latente Wärme. Es sei wahrscheinlich, dafs bei der Zustandsänderung für Eis-Wasser in ähnlicher Weise wie bei der Verdampfung nach der kinetischen Theorie ein Gleichgewichtszustand eintrete, wenn die Anzahl der Moleküle, die vom Eis zum Wasser geht, derjenigen der vom Wasser zum Eis gehenden gleich ist. Ein Analogon für den Siegellacktypus sei vielleicht die Zustandsänderung von Flüssigkeit zu Gas oberhalb des kritischen Punktes, wo eine allmähliche Aenderung von einem wahrscheinlich flüssigen in einen bestimmt gasförmigen Zustand eintritt. Nach Regnault hat Eis und Wasser bei 0° dieselbe Dampfspannung und müsse daher bei Berührung beider bei 0° der Austausch der Moleküle gleich sein. Unter 0° ist nach Kirchhoff die Dampfspannung des Wassers gröfser als die des Eises und umgekehrt oberhalb 0°, wenn das Eis existirt. Man könne nun annehmen, dafs, wenn die Temperatur nicht diejenige des Schmelzpunktes ist, der Körper in demjenigen Zustand, dem die gröfsere Dampfspannung angehört, zu Gunsten des Zustandes mit der kleineren Spannung abnehme. Der Druck ändere die Dampftension, und zwar für die beiden Zustände in verschiedener Weise. Gleichgewicht tritt bei einer beliebigen Temperatur dann ein, wenn die Drucke so regulirt werden können, dafs die Dampfspannungen gleich sind. Wahrscheinlich werde man bei genügend niedriger Temperatur und hohem Druck das Eis continuirlich in Wasser überführen können, und würde man da einen kritischen Punkt haben, der zwischen —120° und —130° sein würde, bei welcher Temperatur Wasser und Eis dasselbe Volumen besitzen würden. Aus der Gleichung für die latente Wärme verschwindet (1) diese bei —122,5° bei einem Drucke von ungefähr 16000 atm. Der zweite kritische Punkt bestimme sich aus der Betrachtung der Isothermen und aus der Thomson'schen Formel zu + 14°, und würde diese Temperatur sonach die obere Grenze für die Temperatur des heifsen Eises im Vacuum sein. Somit würden

(1) Vgl. JB. f. 1880, 48; f. 1874, 14.

die beiden Schmelztypen, Eis-Wasser und Siegellack, in gewissem Sinne sich vereinigen lassen. Auch Eis lasse sich continuirlich in Wasser überführen ohne plötzliche Volumänderung und ohne bestimmte latente Wärme. Umgekehrt werde man den Siegellacktypus in den Wasser-Eistypus überführen können.

L. Cailletet und P. Hautefeuille (1) haben die *Zustandsänderungen in der Nähe des kritischen Punktes* durch Anwendung von blauem Galbanumöl sichtbar gemacht, welches nur das verflüssigte Gas färbt. Es ergab sich bei Versuchen mit *Kohlensäure* sowie mit einem Gemenge von *Luft und Kohlensäure*, daſs der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand nicht allmählich, sondern plötzlich erfolgt.

J. B. Hannay (2) weist auf Seine (3) früheren Beweise hin, daſs der flüssige Zustand bei der kritischen Temperatur aufhöre und diese Temperatur durch den Druck nicht merklich beeinfluſst werde.

J. B. Hannay (4) brachte über eine Flüssigkeit ein unlösliches Gas und bestimmte die *kritische Temperatur* bei zunehmendem Druck. Waren die Dichten der beiden Körper, z. B. Alkohol und Wasserstoff, sehr verschieden, so erniedrigte das Gas die kritische Temperatur nicht, wie dieſs der Fall ist bei Kohlensäure und Luft. Bei beliebigem Druck und der kritischen Temperatur wird die Capillarität Null; bei Anwesenheit von Gas, Wasserstoff oder Stickstoff wird die Oberflächenspannung bei hohem Druck noch etwas vermindert. In keinem Fall findet sich oberhalb der kritischen Temperatur eine dem flüssigen Zustand zukommende Eigenschaft (5). Sonach sind 4 Körperzustände zu unterscheiden (6).

W. Thomson (7) bestimmt die *kritische Temperatur* für jede Flüssigkeit und ihren Dampf ohne Mechanismus. Eine 60 cm lange Glasröhre wird mit der möglichst reinen Substanz

(1) Compt. rend. **92**, 840. — (2) Compt. rend. **92**, 1336. — (3) JB. f. 1880, 43, 44. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 520 bis 522; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **5**, 652. — (5) Hannay, JB. f. 1880, 44. — (6) Hannay, dieser JB. S. 54. — (7) Ann. Phys. Beibl. **5**, 348, aus Nat. 1880, **23**, 87 bis 88.

bis 3 oder 4 cm vom oberen Ende gefüllt und nach Vertreibung der Luft zugeschmolzen. Besondere Vorrichtungen sind zu treffen, um die oberen 10 cm bis zur kritischen und die unteren 10 cm zu einer niedrigen Temperatur erwärmen zu können, Man erwärmt dann so, dafs die Trennungsfläche von Flüssigkeit und Dampf ungefähr 3 cm vom oberen Ende sichtbar ist und so leicht ihr Verschwinden beobachtet werden kann. Der Druck kann dabei im unteren Gefäfs nach dem von Tait in Seinen Versuchen über die „Challenger"-Thermometer unter grofsem Drucke gegebenen Princip gemessen werden.

M. Planck (1) benutzt in einer Abhandlung über die Theorie des *Sättigungsgesetzes* (2) die Clausius'sche (3) Zustandsgleichung für Kohlensäure zur Berechnung von Werthsystemen, welche das Gesetz des Verhaltens gesättigter *Kohlensäure* darstellen, und findet eine bemerkenswerthe Annäherung an die experimentellen Resultate, soweit dieselben reichen; nämlich :

Andrews (4) fand		Planck berechnet	
Temperatur	Druck des gesättigten Dampfs	Temperatur	Druck des gesättigten Dampfs
0°	35,04 atm	— 0,7°	33,4 atm
5,45	40,44	+ 5,8	40,4
11,45	47,04	10,9	46,7
16,92	53,77	15,2	52,3
22,22	61,13	21,7	61,6
25,39	[illegible]5,78	26,0	68,5
28,30	[illegible],39	28,9	73,3

R. Clausius ([illegible]) hat ebenfalls die theoretische Bestimmung des *Dampfdrucks* und der *Volume des Dampfs und der Flüssigkeit* behandelt und theilt, veranlafst durch die Veröffentlichungen von van der Waals (6) und von Planck (7), zunächst die allgemeinen von der Natur der einzelnen Stoffe un-

(1) Ann. Phys. [2] **13**, 535 bis 543. — (2) Siehe auch Planck, JB. f. 1880, 54. — (3) JB. f. 1880, 57 bis 62. — (4) In der JB. f. 1876, 38 angeführter Abhandlung. — (5) Ann. Phys. [2] **14**, 279 bis 290. — (6) JB. f. 1880, 61. — (7) JB. f. 1880, 54; dieser JB. S. 55.

abhängigen Formeln und eine darauf bezügliche Zahlenreihe mit, indem Er sich vorbehält, die Anwendungen auf bestimmte Stoffe folgen zu lassen.

J. Moutier (1) behandelt allgemein das Problem der *Ungleichheit der Dampftensionen*, die *bei derselben Temperatur* ein Körper *im festen und im flüssigen Zustande* zeigt, mit besonderer Berücksichtigung der Essigsäure.

Aus Untersuchungen über den Unterschied in der Spannkraft des *Wasserdampfs* bei verschiedenen *hygroskopischen Substanzen* zieht W. Müller-Erzbach (2) folgende Schlüsse : 1) Für gesättigte Lösungen findet man in der Reihenfolge *Natron, Kali* und *Chlorcalcium* eine Zunahme in den *Dampfspannungen* zugleich mit der Abnahme der *Contractionen*. 2) *Phosphorsäureanhydrid, conc. Schwefelsäure* und *Kalihydrat* zeigen in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied. 3) *Natronhydrat* und Chlorcalcium besitzen fast die gleiche Anziehung zum Wasser; diese ist nicht so groſs wie bei den sub 2) erwähnten Körpern. Daher kann 4) Natronhydrat mittelst Absperren über Kalihydrat vollständig entwässert werden. 5) Der Unterschied in der Spannung von Wasserdampf über Phosphorsäureanhydrid und fast trocknem Chlorcalcium beträgt nur einen kleinen Bruchtheil eines mm Quecksilber.

D. Konowalow (3) hat die *Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen*, und zwar der vier ersten Glieder der Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$ und der Säurereihe $C_nH_{2n}O_2$ *mit Wasser*, untersucht. Die ersten Glieder der beiden Reihen mischen sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Bei den *Alkoholen* zeigt es sich, daſs beim Fortschreiten zu den höheren Gliedern der Charakter der Curven, welche die bei möglichst identischen Temperaturen gemessenen und als Ordinaten aufgetragenen Spannkräfte als Function der durch die Abscissen gegebenen Mischungsverhältnisse darstellen, sich fortwährend in demselben Sinne

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 653 bis 654 aus Bull. de la Soc. Phil. 1881, [7] **5**, 31 bis 36. — (2) Verh. nat. Ver. Bremen 1881, 215. — (3) Ann. Phys. [2] **14**, 34 bis 52.

ändert. Die Curven des *Methylalkohols* fügen sich der Geraden an, welche die Spannkräfte des reinen Wassers und des reinen Alkohols verbindet (Linie des arithmetischen Mittels). Für die niedrigsten Temperaturen liegt sie ganz unterhalb derselben, bei den höheren Temperaturen erhebt sie sich theilweise über sie. Alle Ordinaten der Curven liegen zwischen den Anfangs- und Endordinaten, die Spannungen der Gemische liegen zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten. Die Curven der Gemische des *Aethylalkohols* liegen sämmtlich und für die höheren Temperaturen beträchtlich oberhalb der vorhin erwähnten Geraden. Aber auch hier noch liegt die Gröfse aller Ordinaten einer Curve zwischen Anfangs- und Endordinate. Bei dem *Propylalkohol* dagegen liegen fast die ganzen Curven oberhalb der beiden äufsersten Ordinaten, die Spannung der Gemische ist gröfser als diejenige jeder einzelnen Componente. Die Curven haben folglich ein Maximum, und zwar entspricht dasselbe einem Alkoholgehalt von etwa 75 Proc. Der mittlere Theil der Curven verläuft ungefähr geradlinig mit schwacher Neigung gegen die Abscissenaxe, so dafs die Spannung von der Zusammensetzung fast unabhängig ist, so lange nicht einer der Bestandtheile aufserordentlich überwiegt. Beim *Butylalkohol,* dem ersten nur theilweise löslichen Glied der Reihe, wird dieser mittlere Theil der Curve geradezu eine Parallele zur Abscissenaxe, das Maximum ist zu einer Linie ausgestreckt, von deren Endpunkten aus die Curve schnell zu den Grenzordinaten sinkt. Die Ordinate des Maximums ist nur wenig kleiner als die Summe der letzteren. Bei der homologen Reihe der Säuren haben die Curven für die Gemische der *Ameisensäure* ein scharf ausgeprägtes Minimum, welches einem Säuregehalt von ungefähr 70 Proc. entspricht. Es liegt hier der extreme Fall vor (zu dem mindestens für die Beobachtungstemperaturen bei der Alkoholreihe kein Analogon existirt), dafs die Spannkräfte für den bei weitem gröfsten Theil der Gemische kleiner als jede der beiden einzelnen Spannungen sind. Die Curven für *Essigsäure* und *Propionsäure* verlaufen mit zunehmendem Gefälle von der Spannkraft des reinen Wassers zu der niedrigeren der reinen Säuren. Die Convexität

ist stärker für die Propionsäure; die Spannkräfte bleiben hier von 0 Proc. bis circa 60 Proc. Säuregehalt fast constant. Die Curven für *Buttersäure* endlich besitzen ein Maximum. Dasselbe verschiebt sich mit steigender Temperatur zu Mischungen von geringerem Säuregehalt.

Konowalow zieht aus den gewonnenen Resultaten einige allgemeine Folgerungen über das *Sieden gemischter Flüssigkeiten* : Jede Mischung, der ein Minimum oder Maximum der Spannkraft entspricht, hat bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung wie ihr Dampf und die Flüssigkeitsgemische zerfallen bezüglich ihrer Destillation in drei scharf unterschiedene Gruppen. A. Gemische, deren Spannungscurve weder ein Minimum noch ein Maximum besitzt. Bei ihnen braucht kein Mischungsverhältnifs zu existiren, dessen Zusammensetzung mit derjenigen seines Dampfs identisch ist. Existirt es thatsächlich nicht — und diefs zeigt die Erfahrung —, so wird sich bei dem Verdampfen die Zusammensetzung fortwährend ändern und folglich ändert sich auch fortwährend bei constant gehaltener Temperatur die Spannkraft, bei constantem äufseren Druck die Siedetemperatur : es giebt kein constant siedendes Gemisch. Von welchem Mischungsverhältnifs man auch ausgehen möge, das Endresultat einer fortgesetzten wiederholten Destillation ist stets, dafs die Flüssigkeit von höherer Spannung rein übergeht, die von kleinerer Spannung rein zurückbleibt. B. Gemische, deren Spannungscurve ein Maximum besitzt. Bei der Verdampfung unter constanter Temperatur bleibt eine Flüssigkeit zurück, deren Spannkraft und Zusammensetzung sich von der des Maximums entfernt. Der zuerst gebildete Dampf liegt folglich näher am Maximum. Umgekehrt entfernt sich bei constantem Druck, bei der Destillation, der Rückstand von der Zusammensetzung, die zur minimalen Siedetemperatur gehört. Das erste Destillat nähert sich ihr. Daraus folgt erstens, dafs wenn man diese erste Portion nochmals destillirt und mit den successiven Destillaten in derselben Weise fortfährt, man endlich als Destillat ein constant siedendes Gemisch von minimaler Siedetemperatur erhält; und zweitens, dafs wenn man die

Mischung weiter destillirt, man endlich einen Rückstand bekommt, der nur noch eine der beiden Flüssigkeiten enthält. Welche diefs ist, hängt von der ursprünglichen Zusammensetzung der Mischung ab. Sie ist dadurch bestimmt, dafs die letztere zwischen ihr und der Mischung mit maximaler Spannkraft liegt. Zu dieser Gruppe gehören Propylalkohol und Buttersäure. Dafs *Propylalkohol* mit Wasser in dem ungefähren Verhältnifs von 77 zu 23 gemischt ein constant siedendes Gemisch bildet, ist bereits seit lange bekannt (1). Der gleichen Zusammensetzung entspricht das Maximum in der Spannungscurve. Bei der Destillation der mit Wasser gemischten *Buttersäure* begann eine Mischung von etwa 17 Proc. Säuregehalt bei 99,8° zu sieden. Das zuerst übergehende Destillat enthielt ungefähr 20 Proc. Buttersäure, eine spätere Probe nur noch ungefähr 14 Proc. bei 99,9°, endlich stieg die Temperatur bis 100° und gleichzeitig wurde aus dem Rückstand durch Chlornatrium keine Buttersäure ausgeschieden. Derselbe bestand also bereits nach der ersten Destillation aus reinem Wasser, obwohl die Siedetemperatur des letzteren 63° unter derjenigen der Buttersäure liegt. Um die Mischung von maximaler Spannung zu erhalten, wurde der Procefs wiederholt, indem jedesmal die erste Hälfte des Destillats der neuen Destillation unterworfen wurde. Bei der dritten Destillation gingen bereits $^9/_{10}$ der Flüssigkeit mit constanter Zusammensetzung von 25 Proc. Säuregehalt und bei der constanten Temperatur 99,5° über. Bei einem Gemisch von ungefähr 40 Proc. Säuregehalt stieg die Temperatur von 99,6° bis 163° und der Rückstand war reine Buttersäure. C. Gemische, deren Spannungscurven ein Minimum besitzen. Aus Ueberlegungen, die den vorstehenden ganz ähnlich sind, folgt, dafs nach fortgesetzter Destillation der Rückstand endlich die Zusammensetzung von minimaler Spannkraft hat, das endliche Destillat aber, wenn man wie oben stets die zuerst übergehende Portion der neuen Destillation unterwirft, aus derjenigen ungemischten Flüssigkeit besteht, die mit der ursprünglichen Mi-

(1) Vgl. Pierre und Puchot, JB. f. 1872, 317, (2).

schung auf derselben Seite der Minimalmischung liegt. Dieſs ist der Fall bei der *Ameisensäure,* welche nach Roscoe (1) im Verhältniſs von 77,5 Proc. mit 22,5 Proc. Wasser gemischt bei 107,1° siedet. Dieses Mischungsverhältniſs entspricht dem Minimum der Spannkraft. In der folgenden Tabelle hat Konowalow alle anderen Ihm bekannten constant siedenden Gemische nebst ihren Siedetemperaturen und denen ihrer Bestandtheile zusammengestellt :

Zusammensetzung des Gemisches	Siedetemperatur des		
	ersten Bestandtheils	zweiten Bestandtheils	Gemisches
HCl, H_2O	$< -20^0$	100^0	110^0
HBr, H_2O	< -20	100	126
HJ, H_2O	< -20	100	127
H_2CO_2, H_2O	99,9	100	107,1
HCl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!O$ (2) . .	< -20	-21	-2
HNO_3, H_2O	86	100	120,5
C_3H_8O, H_2O . . .	97,4	100	85,5
C_2H_6O, CS_2 (3) . . .	78,3	48	43

Es zeigt sich, daſs bei allen die Siedetemperatur des Gemisches entweder gröſser oder kleiner als die jedes Bestandtheiles ist, d. h. daſs ihre Spannungscurven sämmtlich ein Minimum oder ein Maximum besitzen. Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen führen demnach zu dem Satz, daſs die Existenz eines solchen Punktes nicht nur die ausreichende, sondern auch die nothwendige Bedingung für das Vorhandensein eines constant siedenden Gemisches bildet. Man hat diesen Gemischen früher eine einfache molekulare Zusammensetzung zugeschrieben und sie als Hydrate bezeichnet. Doch hat schon Roscoe (4) gezeigt, daſs sich ihre Zusammensetzung mit dem Druck ändert, unter welchem sie destillirt werden. Dasselbe ergeben Konowalow's Beobachtungen für die Buttersäure. Diese Gemische

(1) JB. f. 1862, 235. — (2) Friedel, JB. f. 1875, 253. — (3) Compt. rend. 1868, **67**, 430. — (4) JB. f. 1862, 235.

sind also im Allgemeinen nicht nach einfachen molekularen Verhältnissen zusammengesetzt.

Aus einer gröfseren Abhandlung von O. Schumann (1) über die *Dampfspannungen homologer Ester*, welche sich auch mit Beziehungen der Siedepunkte derselben zur chemischen Constitution befafst, sei Folgendes hervorgehoben: 1) Bei gleichem Kohlenstoffgehalt liegt vom Aethyläther ab der *Siedepunkt* eines *Esters* um so höher, je gröfser das Alkoholradical ist. Die *Methylester* haben dagegen ungefähr den gleichen Siedepunkt wie die isomeren *Propylester*. 2) Dem Kopp-Winkelmann'schen Gesetze (2) darf nur eine angenäherte Giltigkeit zugeschrieben werden. 3) Die von Winkelmann (3) aufgestellte Formel für die Beziehung zwischen *Druck*, *Temperatur* und *Dichte* von *gesättigten Dämpfen* gilt auch für homologe Ester. — Ebensowenig wie Winkelmann (4) konnte Schumann bei den Estern das von Dühring formulirte Gesetz der *correspondirenden Siedetemperaturen* erweisen.

Lothar Meyer und O. Schumann (5) haben nach dem früher (6) beschriebenen Verfahren die *Transpiration von Dämpfen* untersucht bezüglich einer Reihe organischer, in ihrer Atomverkettung homologer Verbindungen, nämlich der 6 ersten Glieder der sogenannten Fettsäurereihe von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure, darunter die zwei isomeren Buttersäuren, sowie von 28 der diesen Säuren und unter sich isomeren Ester, welche aus deren Combination mit den fünf ersten primären Alkoholen vom Holzgeiste bis zum Amylalkohole hervorgehen. Die für Gase abgeleitete (7) Formel zur Berechnung der Rei-

(1) Ann. Phys. [2] **12**, 40 bis 65. — (2) JB. f. 1855, 49 (Kopp); f. 1877, 58; f. 1880, 51 (Winkelmann). — (3) JB. f. 1880, 49. — (4) Daselbst. — (5) Ann. Phys. [2] **13**, 1 bis 19. — (6) JB. f. 1878, 44; f. 1879, 74. — (7) $\eta = \frac{r^4}{\lambda} \frac{p_0^2 - p_n^2}{p_0} \frac{\pi t}{16 V}$; r = dem Halbmesser, λ der Länge der Capillare; V = dem in der Zeit t transpirirten Volum, gemessen bei dem Drucke p_0 und der Temperatur Θ. Da das Volum V nicht wohl unmittelbar zu messen ist, so tritt dafür der Ausdruck ein:

bungsconstante aus den Versuchswerthen scheint auch für Dämpfe wenigstens ziemlich angenäherte Giltigkeit zu haben. Die erhaltenen Zahlen zeigen das bemerkenswerthe Verhältnifs, dafs die bei den Siedepunkten unter dem gleichen Drucke von 76 cm bestimmten Reibungsconstanten der gleichen Reihe homologer Ester nur wenig von einander abweichen. Ihr Werth schwankt nur von $\eta = 0{,}000150$ bis $\eta = 0{,}000173$ und für 20 der untersuchten 28 Ester nur zwischen den Grenzen 0,000150 und 0,000160. Es transpirirt also bei allen Estern bei ihren Siedepunkten unter gleichem Drucke nahezu das gleiche Volum Dampf, welches aber, da die Temperaturen verschieden sind, nicht die gleiche Zahl von Molekülen enthält. Die Unterschiede der Reibungsconstanten sind meistens zu gering und zum Theil auch zu unregelmäfsig, um sichere Schlüsse auf die Abhängigkeit derselben von der Zusammensetzung zu gestatten. Doch gehen einige Verschiedenheiten ziemlich regelmäfsig durch. Die *Ester* der *Essigsäure*, *Propionsäure* und *Isobuttersäure* zeigen fast durchweg eine geringere Reibung als die entsprechenden der *Ameisensäure*, der normalen *Buttersäure* und der *Valeriansäure.* Dieser Unterschied ist besonders auffällig bei den beiden Buttersäuren. Der Einflufs der Alkoholradicale ist weniger deutlich zu erkennen. Unter den isomeren Estern der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure hat stets der mit dem gröfseren Alkoholradical die gröfsere Reibung. Die Ester der normalen Buttersäure und der Valeriansäure folgen dieser Regel nicht mehr, sie haben bei gleichem Kohlenstoffgehalte unter sich gleiche Reibung. Die Reibungsconstanten der Säuren lassen sich mittelst der benutzten Formeln nicht genau berechnen, da diese Stoffe von den Gesetzen der Ausdehnung der Gase sehr weit abweichen. Doch zeigt sich, dafs die Constanten der Säuren nicht gröfser sein können als die der ihnen isomeren Ester, wahrscheinlich aber etwas, jedoch

$$V = \frac{28{,}87}{\mathfrak{M}} \cdot \frac{\mathfrak{G}}{0{,}001293} \cdot \frac{76}{p_0} \cdot \frac{(1+\alpha[\Theta+20)](1+\alpha'\,\Theta)}{1+\alpha'\,(\Theta+20)};$$

worin $\mathfrak{M}$ das Molekulargewicht und $\mathfrak{G}$ das in einer Minute transpirirte Gewicht der Substanz in g bedeutet.

nicht viel kleiner sind als diese. — Schliefslich werden die für die Dämpfe aus den Beobachtungen erhaltenen Zahlenwerthe noch benutzt, um nach den von der kinetischen Gastheorie entwickelten Formeln Querschnitte und Volume der Moleküle zu berechnen.

C. Brame (1) fand, dafs *Dämpfe* von *Quecksilber* sich zwischen 0 und 26° leicht bis zu einer Höhe von 1 bis 2 m erheben und in dieser Höhe auf *Schwefel* in verschiedenen Modificationen wirken unter Bildung von *Schwefelquecksilber*. Auch *Amalgame (Silber-* und *Zinn-)* wirken bis zu einer Höhe von einigen cm. *Jod-* und *Bromdampf* an die Stelle des Schwefels gebracht, bewirkt ein Zurückdrängen des Quecksilberdampfs, derart, dafs das sich bildende Jodquecksilber vom Jod sowie auch Quecksilber entfernt sich ansetzt (in einer Röhre). Die Grenze dieser Entfernung ändert sich mit der Temperatur und wird lediglich durch die beträchtlich gröfsere Dichte des Joddampfs gegenüber dem Quecksilberdampf bedingt, nicht etwa durch chemische Wirkung. Auch *Schwefel* verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, was sich mittelst einer blanken Silbermünze nachweisen läfst.

H. A. Lorentz (2) entwickelt die *Bewegungsgleichungen der Gase* und die *Fortpflanzung des Schalles* nach der kinetischen Gastheorie, indem Er die Untersuchung für mehratomige Gase in ihrer völligen Allgemeinheit unternimmt, wobei Er sogar endliche Zustandsänderungen zuläfst und auf Reibung, Wärmeleitung und Wirkung äufserer Kräfte Rücksicht nimmt.

M. Goldstein (3) bringt zum Beweise der Richtigkeit des *Avogadro'schen Gesetzes* Entwickelungen bei, die von der Thatsache ausgehen, dafs sich die *Ausströmungsgeschwindigkeiten* der *Gase* für gleiche Temperaturen und gleichen Druck umgekehrt wie die Quadratwurzeln ihrer Dichte verhalten, in ihrem eigentlich entscheidenden Theil aber auf Betrachtungen fufsen, die Alex. Naumann (4) früher zu Grunde gelegt hat.

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 856. — (2) Arch. néerland. **16**, 1 bis 46: im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **5**, 174 bis 179. — (3) Chem. Centr. 1881, 17 bis 18, aus Z. russk. chim. obsc. **12**, 404 — 7. Nov. 1880. — (4) JB. f. 1869,

Auf Einwürfe von G. F. Fitzgerald (1) gegen die Abhandlung von O. Reynolds (2) über die räumlichen Eigenschaften der Materie im *Gaszustande* antwortet Letzterer (3).

P. Schoop (4) hat die *Aenderung der Dampfdichten* bei variablem Druck und variabler Temperatur untersucht am *Benzol*, *Ameisensäure-Methylester*, *Ameisensäure-Aethylester*, *Essigsäure-Methylester*, *Ameisensäure-Propylester*, *Propionsäure-Methylester*, *Essigsäure-Aethylester*. Die nachstehend für den Ameisensäure-Propylester aufgeführten Werthe der Dampfdichten für die regelmäfsig sich ändernden Drucke von 200 mm, 300 mm u. s. f. sind aus den Beobachtungsreihen auf graphischem Wege erhalten worden :

Dampfdichten des *Ameisensäure-Propylesters* :

Druck	Temperatur und zugehörige Dampfdichten				
	35,0°	65,29°	80,15°	99,4°	128°
200 mm	3,2267	2,9892	2,9842	2,9632	2,9708
300		3,0181	3,0014	2,9802	2,9780
400		3,0469	3,0257	2,9992	2,9884
500			3,0490	3,0186	2,9985
600			3,0538	3,0258	3,0075
700			3,0596	3,0299	3,0150
800				3,0340	3,0230

Die anderen untersuchten Körper verhalten sich in gleicher Weise und ebenso auch alle von H. Herwig (5) untersuchten Substanzen, also Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aethylbromid, Aether und Wasser. Hiernach gelangt Schoop zu folgenden Hauptergebnissen : Was bisher nur von einigen wenigen Körpern, z. B. beim Schwefeldampf, bestimmt angenommen worden ist, nämlich die Dissociation der homogenen

12 und eingehender Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie 1877, S. 26. — (1) Phil. Mag. [5] **11**, 103 bis 109. — (2) JB. f. 1879, 73. — (3) Phil. Mag. [5] **11**, 335 bis 342. — (4) Inauguraldissertation aus Lothar Meyer's Laboratorium zu Tübingen, Zürich 1880, S. 1 bis 67; im Ausz. Ann. Phys. [2] **12**, 550 bis 572; beide Male mit Abbildungen der angewandten Apparate. — (5) JB. f. 1869, 71 ff.; f. 1870, 54.

Molekeln bei höherer Temperatur, wird für alle Dämpfe überhaupt anzunehmen sein (1). Nicht nur eine Steigerung der Temperatur bewirkt eine Dissociation der bei einem bestimmten Druck vorhandenen Doppelmolekeln, sondern ebenso bewirkt bei constanter Temperatur eine Verminderung des Drucks dieselbe Erscheinung (2). Wird der Druck vermindert oder die Temperatur erhöht, so ändert sich in der Regel die Dichte erst nur langsam, dann rascher und zuletzt wieder langsam, indem sie sich der normalen Dichte nähert. Sonach verhalten die Dämpfe in den Dichtigkeitsänderungen sich ähnlich den dissociationsfähigen Gasen und ist die Erklärung bei den ersteren wie bei den letzteren in der verschiedenen Vertheilung der Temperatur zu suchen (3). Das Dissociationsvermögen der Dämpfe oder die Anzahl der in denselben enthaltenen Doppelmolekeln ist unter gleichen Versuchsbedingungen verschieden für verschiedene Körper und scheint eine spec. Eigenschaft der Körper zu sein.

W. Crookes (4) hat die *Zähigkeit von Gasen* bei hoher Evacuation untersucht. Für *Luft* nimmt die Zähigkeit zunächst sehr regelmäfsig ab, wenn auch mit abnehmender Schnelligkeit, bleibt zwischen 50 und 3 mm fast constant, und von 3 mm fängt die Zähigkeitscurve an, schnellen Aenderungen unterworfen zu sein, und das Maxwell'sche Gesetz über die Unabhängigkeit von der Dichte wird merklich unrichtig. Zwischen 1000 Milliontel atm und 250 Milliontel atm nimmt die Zähigkeit schwach, dann aber sehr schnell ab. Die Curven für die Aenderung der mittleren Weglänge und der Zähigkeit fallen

(1) Siehe auch Alex. Naumann's Untersuchungen der Dampfdichten der *Essigsäure* im JB. f. 1870, 62 bis 67. — (2) Vgl. Alex. Naumann's Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dissociation der Untersalpetersäure vom Druck im JB. f. 1870, 120 bis 122. — (3) Siehe L. Pfaundler's Dissociationstheorie im JB. f. 1867, 81 und Alex. Naumann's Gesetz des Dissociationsgangs, welches im JB. f. 1867, 85 erwähnt und in der diesem Referat zu Grunde liegenden Originalabhandlung, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. **5**, 366, ausgesprochen, sowie auch gelegentlich im JB. f. 1868, 74 und im JB. f. 1880, 144 wörtlich aufgeführt ist. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 446 bis 458; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **5**, 836 bis 841; Chem. News **43**, 85; Compt. rend. **92**, 862.

sehr nahe zusammen. *Sauerstoff* und *Stickstoff* verhalten sich ähnlich wie Luft; bis zu etwa 30 Milliontel atm ist die Zähigkeit der Luft das arithmetische Mittel ihrer Componenten. Bei Sauerstoff ergab sich sonderbarerweise zwischen 16 und 1,5 mm eine schwache Zunahme der Reibung, ebenso auch bei *Kresolindampf*, die dann einer Abnahme Platz machte. Die *Kohlensäure* verhält sich ähnlich wie Luft; nur nimmt die Zähigkeit zwischen 620 und 50 mm sehr schnell ab; zwischen 760 und 1 mm ist die Abnahme der Zähigkeit doppelt so grofs als bei Luft. Wasserstoff zeigt die kleinste Zähigkeit und bleibt das logarithmische Decrement constant; bei sehr niedrigen Drucken ergeben sich auch Abweichungen vom Maxwell'schen Gesetz. — G. G. Stokes (1) macht Bemerkungen zu den Crookes'-schen Experimenten.

L. Joulin (2) hat Seine (3) Versuche über Diffusion und über die *Verdichtung der Gase durch poröse Körper* ausführlich mitgetheilt.

P. Chappuis (4) hat die Absorption der *Kohlensäure* durch *Pfaffenhutholzkohle*, deren Stäbchen im Handel als „Fusains" bekannt sind, untersucht in ihrer Abhängigkeit vom Druck zwischen 0 und 760 mm und von der Temperatur zwischen 0 und 83°. Es ergab sich bei 0°, dafs bei 0 mm Druck eine Zunahme der absorbirten, auf 0° und 760 mm reducirten, Gasmenge um 1 ccm einer Druckzunahme von 0,11 mm entspricht, während beim Druck 734 mm dieselbe Zunahme der absorbirten Gasmenge eine Druckzunahme von 2,36 mm erfordert. Von der Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur möge folgende Tabelle eine Vorstellung geben:

Absorbirte Kohlensäuremengen bei dem Druck von 742 mm:

Temperatur	Absorption	Temperatur	Absorption
0°	1156,59	44,41°	574,40
14,94	940,25	54,63	477,89
25,05	800,77	62,59	411,97
36,06	665,31	70,92	347,73.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 458 bis 460; Ann. Phys. Beibl. **5**, 841 bis 846; Chem. News **43**, 89. — (2) Ann. chim. phys. [5] **22**, 398 bis 421. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 66 f. — (4) Ann. Phys. [2] **12**, 161 bis 180.

H. Kayser (1) hat die Absorption hauptsächlich von *Luft* und dann auch von *schwefliger Säure* und von *Wasserstoff* durch *Buchsbaumholzkohle* in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht. Es bezeichne v die pro Cubikcentimeter Kohle verdichtete Menge von und bei dem Druck p mm Quecksilberhöhe und von und bei der Temperatur t^0. Es ergeben sich dann für *Luft* folgende Absorptionsgleichungen: bei 0^0: v = 9,262 — 2,02 lg p; bei 18^0: v = 4,260 — 0,478 lg p; bei 22^0 : v = 5,285 — 0,949 lg p; bei 44^0 : v = 1,940 — 0,580 lg p; für *schweflige Säure* bei 19^0 : v = 42,614 — 11,133 lg p; für *Wasserstoff* bei 14^0 : v = 6,036 — 1,500 lg p. Die vier Versuchsreihen für Luft zeigen aufser dem Einflusse des Druckes auch den der Temperatur und es läfst sich für constanten Druck die absorbirte Gasmenge durch eine Gleichung von der Form : v = A + Bt annähernd darstellen. Dafs diese lineare Gleichung bei höherer Temperatur übrigens immer weniger gilt, zeigen die Resultate von Joulin (2), der bis zu 250^0 gegangen ist. Man erkennt aber jedenfalls wie ungemein bedeutend der Einflufs der Temperatur ist : bei 50^0 würde schon kaum eine Spur von Luft durch Buchsbaumkohle verdichtet werden. — Kayser hat zur Verdeutlichung der auffallend verschiedenen Gröfse der Absorption durch die Kohle verschiedener Holzarten folgende Tabelle berechnet, welche die Absorption der bei 0^0 und 760 mm genommenen Kohlensäuremenge durch 15 ccm der betreffenden Kohle bei 19^0 in abgerundeter Form giebt :

Druck	Kayser Buchsbaumholzkohle	Joulin Erlenholzkohle	Chappuis Pfaffenhutholzkohle
100	80	180	250
200	130	400	450
300	160	460	580
400	190	520	680
500	210	580	760
600	230	630	820
700	250	680	870.

(1) Ann. Phys. [2] **19**, 526 bis 537. — (2) JB. f. 1880, 66.

Trotzdem Buchsbaumholz und Pfaffenhutholz in ihrem Aussehen und in ihrer Structur sich ungemein ähnlich sind, daher auch in der Technik zu gleichen Zwecken verwendet werden, ist ihr Absorptionsvermögen aufserordentlich verschieden, während Erlenholz in der Mitte steht.

H. Kayser (1) glaubte ferner mit einem besonders construirten Apparate die Aufgabe lösen zu können, die *Absorption von Gasen an Flächen von Glas* und Metallen als Function von Druck und Temperatur in absoluten Zahlen darzustellen; hält aber nach Seinen Untersuchungen das beabsichtigte Ziel für nicht erreichbar, da man die nöthigen grofsen Oberflächen nicht herstellen könne, ohne die Theile derselben sehr nahe an einander zu bringen, wodurch man immer zu kleine Resultate erhalten werde.

E. H. Amagat (2) hat weiter (3) die *Zusammendrückbarkeit der Luft und der Kohlensäure* unter schwachem Druck und bei erhöhter Temperatur untersucht. Die *Luft* folgt regelmäfsig dem Mariotte'schen Gesetz von 100° an, nicht allein zwischen 1 und 2 atm, sondern bis zu 8 atm und wahrscheinlich auch unter beträchtlich stärkeren Drucken, denn die Werthe $\frac{p\,v}{p_1\,v_1}$, für $v = 2\,v_1$, sind nicht merklich gröfser für einen Anfangsdruck von 2 atm oder von 4 atm als von nur 1 atm. Auch ändern sich diese Werthe nicht in bestimmbarer Weise zwischen 100 und 300° : sie liegen bei 100° zwischen 1,0008 und 0,9985 und bei 300° zwischen 1,0005 und 0,9977. Das Verhalten der *Kohlensäure* drückt folgende Zusammenstellung aus :

Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure:

Anfangs-druck	Werthe von $\frac{p\,v}{p_1 v_1}$, für $v = 2\,v_1$			
	bei 50°	bei 100°	bei 200°	bei 300°
0,725	1,0037	1,0021	1,0009	1,0003
1,440	1,0075	1,0048	1,0025	1,0015
2,850	1,0145	1,0087	1,0040	1,0020

(1) Ann. Phys. [2] **14**, 450 bis 468. — (2) Compt. rend. **93**, 306. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 63; f. 1879, 70; f. 1878, 43; f. 1876, 39; f. 1872, 40; f. 1871, 55; f. 1870, 54; f. 1869, 68.

Amagat macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs Er schon in Seiner (1) letzten Arbeit frühere Schlufsfolgerungen dahin modificirt habe, dafs die Abweichung eines jeden Gases bei genügend hoher Temperatur negativ wird, selbst bei schwachen Drucken.

J. Moutier (2) giebt eine mathematische Entwickelung bezüglich der *Diffusion der Gase*.

H. Precht und B. Wittjen (3) haben die *Löslichkeit von Salzgemischen* der Salze der *Alkalien* und *alkalischen Erden* bei verschiedener Temperatur bestimmt :

Löslichkeit eines Salzgemisches aus *Chlorkalium* und *Chlornatrium* :

Temperatur	KCl in Proc.	NaCl in Proc.	KCl in 100 Thln. Wasser	NaCl in 100 Thln. Wasser
10°	8,8	20,9	12,5	29,7
20	10,2	20,3	14,7	29,2
30	11,7	19,7	17,2	28,7
40	13,2	19,1	19,5	28,2
50	14,7	18,5	22,0	27,7
60	16,2	17,9	24,6	27,2
70	17,7	17,4	27,3	26,8
80	19,2	16,9	30,0	26,4
90	20,7	16,4	32,9	26,1
100	22,2	15,9	34,7	25,8

Eine Versuchsreihe wurde mit einem Gemische von 800 Thln. Wasser, 462 Thln. Chlorkalium und 325 Thln. Chlornatrium ausgeführt, so dafs jedes Salz für sich allein bei 100° eine gesättigte Lösung bilden würde; eine andere mit 2 Thln. Wasser, 1 Thl. Chlorkalium und 1 Thl. Chlornatrium; indefs wurde keine merkliche Abweichung der Resultate beobachtet.

(1) JB. f. 1880, 63; die betreffende Untersuchung ist unterdefs ausführlich mitgetheilt in Ann. chim. phys. [5] 22, 353 bis 398. — (2) Ann. Phys. Beibl. 5, 850, aus Bull. de la Soc. Philom. 1881, [7] 5, 137 bis 140. — (3) Ber. 1881, 1667 bis 1675.

Löslichkeit des *Chlorkaliums* in einer *Chlormagnesium*lösung von :

Temperatur	30,0 Proc.	21,2 Proc.	15,0 Proc.	11,0 Proc.
10°	1,9 Proc.	5,3 Proc.	9,9 Proc.	14,3 Proc.
20	2,6 "	6,5 "	11,3 "	15,9 "
30	3,4 "	7,6 "	12,7 "	17,5 "
40	4,2 "	8,8 "	14,2 "	19,0 "
50	5,0 "	10,0 "	15,6 "	20,5 "
60	5,8 "	11,2 "	17,0 "	21,9 "
70	6,5 "	12,4 "	18,3 "	23,2 "
80	7,3 "	13,6 "	19,5 "	24,5 "
90	8,1 "	14,7 "	20,8 "	25,8 "
100	8,9 "	15,9 "	22,1 "	27,1 "
Durchschnittliche Zunahme für 1°	0,79 "	1,19 "	1,35 "	1,39 "

Die durchschnittliche Löslichkeitszunahme von reinem Chlorkalium in Wasser beträgt für 1° = 1,31 Proc.

Löslichkeit eines Gemisches von *Chlorkalium* und *Chlornatrium* in einer 20-procentigen *Chlormagnesiumlösung* :

Temperatur	KCl	NaCl
10°	4,2 Proc.	5,7 Proc.
20	5,1 "	5,8 "
30	6,0 "	5,9 "
40	6,9 "	6,0 "
50	7,9 "	6,1 "
60	8,9 "	6,3 "
70	9,9 "	6,4 "
80	10,9 "	6,6 "
90	11,9 "	6,7 "
100	13,0 "	6,9 "

Löslichkeit eines Gemisches von *Chlorkalium* und *Kaliumsulfat* :

Temperatur	KCl in Proc.	K_2SO_4 in Proc.	KCl in 100 Thln. Wasser	K_2SO_4 in 100 Thln. Wasser
10°	23,4	1,00	30,9	1,32
20	24,8	1,06	33,4	1,43
30	26,2	1,14	36,1	1,57
40	27,6	1,20	38,7	1,68
50	28,9	1,27	41,8	1,82
60	30,1	1,33	43,8	1,94
70	31,3	1,39	46,5	2,06
80	32,5	1,47	49,2	2,21
90	33,7	1,54	52,0	2,38
100	34,7	1,61	54,5	2,53

Benutzt wurde eine Mischung von 800 Thln. Wasser, 453 Thln. Chlorkalium und 210 Thln. Kaliumsulfat.

Löslichkeit eines Gemisches aus *Chlorbaryum* und *Chlornatrium* :

Temperatur	$BaCl_2$ in Proc.	NaCl in Proc.	$BaCl_2$ in 100 Thln. Wasser	NaCl in 100 Thln. Wasser	$BaCl_2$ in Wasser in Proc.
10°	2,5	24,80	4,1	33,9	25,0
20	3,0	24,5	4,1	33,8	26,4
30	3,6	24,3	5,0	33,7	27,7
40	4,5	24,0	6,3	33,6	29,0
50	5,5	23,7	7,9	33,5	30,3
60	6,7	23,4	9,7	33,5	31,6
70	8,1	23,1	11,7	33,6	33,0
80	9,4	22,8	13,9	33,6	34,3
90	10,6	22,5	15,9	33,6	35,7
100	11,8	22,2	17,9	33,6	37,0

In einer verdünnten Chlornatriumlösung zeigt Chlorbaryum eine entsprechend verminderte Löslichkeit, welche fast in gleicher Weise ansteigt wie die Löslichkeitslinie des Baryumchlorids ohne Gegenwart anderer Salze.

J. B. Hannay (1) hat bei Seinen (2) bisherigen Versuchen über Zustandsänderungen bei hohen Temperaturen und Drucken Beobachtungen über die *Absorption von Gasen durch feste Körper* gemacht. Bei den Versuchen (3) zur krystallinischen Abscheidung der Kohle aus ihren Verbindungen fanden sich die benutzten Röhren in 9 Fällen unter 10 beim Oeffnen leer und meistens konnte eine sorgfältige Prüfung mit der hydraulischen Presse keine Undichtigkeit nachweisen. Die Gase schienen durch das feste zwei Zoll dicke *Eisen* zu gehen. Galvanoplastische Ueberzüge von Kupfer, Silber und Gold änderten nichts, ebensowenig Ueberzüge von Schmelz und Glas. Hannay fand weiter, dafs *Glas* bei etwa 200° unter einem Druck von 200 atm *Sauerstoff* und *Kohlensäure* reichlich absorbirt und beim Abkühlen unter Druck zurückhält. Bei rascher Erhöhung der Temperatur zum Schmelzpunkt des Glases bringt das plötz-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 407 bis 408; Chem. News **44**, 3. — (2) JB. f. 1880, 42, 43 f. — (3) JB. f. 1880, 276.

liche Entweichen des Gases das Glas zum Schäumen. Bei langsamer Erwärmung bis auf 300° wird bei dieser Temperatur das absorbirte Gas meistens abgegeben ohne sichtbare Wirkung. Andere *Silicate* und auch *Borate* und *Phosphate* absorbiren Gas, besonders die Kohlensäure, unter starkem Druck. Metalle absorbiren *Wasserstoff* und einige seiner Kohlenstoffverbindungen.

E. L. Nichols und A. W. Wheeler (1) haben die *Ausdehnung von Gaslösungen* untersucht in Dilatometern mit Quecksilberabschlufs zur Verhütung von Verdampfung und Entweichung des absorbirten Gases. Für die Bestimmungen wurden fünf verschiedene *Lösungen von Ammoniak* von der nachbezeichneten Beschaffenheit untersucht :

Nr.	Dichte bei 14°	Ammoniak-procente	Sättigung	Dichtigkeits-maximum	Gefrierpunkt
1	0,9009	29,00	39,80°		
2	0,9373	16,19	59,00		
3	0,9676	7,96	76,40	— 10,50°	— 14,10°
4	0,9766	5,61	83,10	— 7,20	— 10,60
5	0,9913	2,12	93,20	+ 0,80	— 5,40 (?)
6		0,00	100,00	+ 4,00	0,00

Es ergeben sich, unter gleichzeitiger Berücksichtigung einer Untersuchung von Mackenzie und Nichols (2) betreffs der *Kohlensäure*lösungen, folgende Hauptresultate : Bei der Absorption ist die Volumzunahme für eine constante Temperatur direct proportional der Menge des absorbirten Gases. Das Dichtigkeitsmaximum sowie der Gefrierpunkt des Wassers werden durch die Lösung von Ammoniak oder Kohlensäure erniedrigt. Der Ausdehnungscoëfficient, welcher für die obigen Lösungen für Temperaturen von höchstens + 20° bis mindestens — 20° bestimmt wurde, nimmt mit der Menge des absorbirten Gases zu. Diese Ergebnisse widersprächen der gewöhnlichen Meinung der Chemiker, dafs NH_3 und CO_2 in wässerigen Lösungen *Verbindungen* von der Form NH_4HO und H_2CO_3 bilden.

(1) Phil. Mag. [5] **11**, 113 bis 120. — (2) Ann. Phys. 1878, [2] **3**, 137 bis 142.

G. Marpmann (1) theilt in Bezug auf die Theorie der *übersättigten Salzlösungen* mit, daſs geschmolzene *Carbolsäure* monatelang unter dem Erstarrungspunkt flüssig erhalten werden konnte, wenn dieselbe heiſs in Glasröhren eingeschmolzen wurde. Je mehr auf die Entfernung der Luft aus der Säure Bedacht genommen war, desto tiefer lieſs sich die Säure abkühlen und die Flüssigkeit konnte in den zugeschmolzenen Röhren geschüttelt werden, ohne zu krystallisiren. Gleiche Versuche mit verschiedenen anorganischen *Salzlösungen* ergaben dasselbe Resultat. Geschmolzenes *Thymol* blieb, in Glasröhren eingeschmolzen, 40° unter seinem Erstarrungspunkte noch flüssig. Lieſs man den überkalteten Flüssigkeiten *Luft* zutreten, oder schloſs man mit den Flüssigkeiten eine mit Luft gefüllte Glasperle ein und zertrümmerte diese durch starkes Schütteln, so wurden die Flüssigkeiten sofort fest. Weitere Versuche ergaben, daſs auch andere Gase, *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Stickstoff* und *Kohlensäure*, beim Zutritt zu den überkalteten Flüssigkeiten deren Krystallisation hervorriefen.

Ch. Soret (2) hat Seine (3) Versuche über das *Concentrationsgleichgewicht* zwischen *zwei verschieden erwärmten* Theilen einer ursprünglich homogenen Salzlösung auch auf *Kaliumchlorid* und *Lithiumchlorid* ausgedehnt. Die Lösungen wurden in vertical stehenden Glasröhren 50 bis 56 Tage lang oben auf 80° erwärmt und unten auf 20° abgekühlt. Die Concentration des erwärmten Theils vermindert sich, während diejenige des abgekühlten zunimmt. Der Unterschied wächst mit der ursprünglichen Concentration der Flüssigkeit. Für die isomorphen Chloride von Kalium, Natrium und Lithium ist der Unterschied für die gleiche absolute Concentration um so gröſser, je höher das Molekulargewicht des Salzes ist.

S. v. Wroblewski (4) hat Untersuchungen begonnen über die Anwendung der Photometrie auf das Studium der

(1) Arch. Pharm. [3] **19**, 354 bis 358. — (2) Ann. chim. phys. [5] **22**, 293 bis 297. — (3) JB. f. 1879, 78. — (4) Ann. Phys. [2] **13**, 606 bis 623.

Diffusionserscheinungen bei den Flüssigkeiten. Seit Berthollet (1) behauptet hat, dafs die Diffusion der Salzlösungen im Wasser nach demselben Gesetze wie die Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern vor sich gehe, und dabei den Versuch beschrieben hat, welcher später von A. Fick (2) zur Bestimmung der Diffusionsconstante des Kochsalzes benutzt wurde, hat man sehr oft versucht, eine exacte Methode zur Ermittelung der Diffusionsconstanten zu finden. Der Mifserfolg der bisherigen Bemühungen ergiebt sich am besten aus der nachfolgenden Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen, im absoluten Mafse ausdrückbaren Zahlen bezüglich des *Chlornatriums*, dessen Diffusionsconstante im Wasser am häufigsten gemessen worden ist. Diese soll betragen :

nach Graham (3)	bei 5°	88	
„ „	„ 9°	105	
„ Fick (4)	— —	116	
„ „	„ 15°	108	$\cdot 10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{sec}$.
„ „	„ 20°	131	
„ Johannisjanz (5) . .	— —	53	
„ Schuhmeister (6) . .	„ 10°	97	

Eine noch geringere Uebereinstimmung findet man, wenn man nach den Gesetzen fragt, denen diese Constante unterliegt. Während aus den Versuchen von Graham (7), Fick (8) und Schuhmeister (9) das Wachsen der Constante mit steigender Temperatur sich ergiebt, zeigen die Versuche von Johannisjanz (10) keine solche Abhängigkeit. Während nach H. F. Weber (11) die Diffusionsconstante mit steigender Concentration sehr langsam abnimmt, tritt nach Schuh-

(1) Essai de statique chimique; Paris 1803; Theil 1, Kapitel 4. — (2) JB. f. 1855, 7. — (3) Nach der Berechnung von Stefan, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 164; vgl. JB. f. 1879, 80. — (4) Den ersten Werth hat Maxwell (Encyclopedia Brit. 9. Aufl. **7**, 217; vgl. auch W. Thomson **11**, 586), die zwei übrigen Stefan, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **78**, 970 berechnet; vgl. JB. f. 1879, 80. — (5) Ann. Phys. [2] **2**, 24; vgl. JB. f. 1877, 80. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 625; vgl. JB. f. 1880, 68. — (7) JB. f. 1850, 17. — (8) JB. f. 1855, 8. — (9) JB. f. 1880, 68. — (10) JB. f. 1877, 80, die Abhandlung. — (11) JB. f. 1879, 82.

meister (1) die umgekehrte Abhängigkeit auf. — Wroblewski stellt zur Ermittelung der Diffusionsvorgänge in einer Glaswanne in geeigneter Weise dünnwandige Cylindergefäſse von ungefähr gleicher Höhe auf und füllt dieselben mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten so weit, daſs der Meniskus die möglichst gröſste Höhe erhält; füllt dann die Wanne mit Wasser bis etwa 1 mm unterhalb des Randes des niedrigsten der Gefäſse und läſst etwaige Temperaturunterschiede durch mehrstündige Ruhe sich ausgleichen; läſst nachher durch einen sehr fein ausgezogenen Trichter, dessen Spitze nach oben gekehrt ist und welcher in eine enge auf dem Boden der Wanne aufsitzende Glasröhre taucht, Wasser von derselben Temperatur in die Wanne eintreten, und zwar bis zur Höhe von einigen Millimetern oberhalb des Randes der Gefäſse, so daſs es sich allmählich über denselben schlieſst, indeſs die, zum Behufe der leichten Wahrnehmung der Erscheinungen gefärbte, Flüssigkeit in den Gefäſsen durch das Abflieſsen der Menisken vor dem Eindringen des Wassers geschützt und durch eine den Rand verbindende ebene Fläche von der darauf liegenden völlig klaren Wasserschicht scharf abgegrenzt ist; überläſst jetzt den Apparat für die Dauer des Versuches sich selbst und läſst hiernach das Wasser aus der Glaswanne durch geeignete Vorrichtungen vorsichtig abflieſsen. Zur Berechnung der Versuche dient dieselbe Formel, welche Wroblewski (2) aus der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung entnommen und zur Ermittelung der Gesetze der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen benutzt hat. Die Versuche mit Kochsalzlösungen wurden mit Cylindern von 2 bis 8 cm im Durchmesser und von 3,45 bis 5,036 cm in der Tiefe ausgeführt. Der Salzgehalt der Flüssigkeit in jedem Cylinder am Ende jedes Versuches wurde durch Abdampfen im Platintiegel, Glühen und Wägen ermittelt. Auch waren aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten spec. Gewichten der angewandten Lösungen von verschiedenem Salzgehalt Tabellen berechnet

(1) JB. f. 1880, 68. — (2) JB. f. 1879, 75.

worden, aus welchen das spec. Gewicht der Lösung für jeden Salzgehalt und jede Temperatur gefunden werden konnte. Die Temperaturschwankungen betrugen bei einer Versuchsdauer von 6 Stunden bis zu 0,3° und von 24 Stunden bis zu 0,5°. Die Methode erwies sich als empfindlich und genau. Es ergab sich bei 6,5 stündiger Versuchsdauer als *Diffusionsconstante* für *Kochsalz*lösungen bei 8,5°

bei der 0,66487 procentigen Lösung	$\frac{cm^2}{sec}$.
" " 5,8506 " "	
" " 17,695 " "	

Aus diesen Zahlen erhellt, *dafs die Diffusionsconstante* bei der angegebenen Versuchsdauer und innerhalb der angegebenen Concentrationen *mit der Abnahme des Salzgehaltes* nach dem Gesetze der geraden Linie *abnimmt.* Aus diesem Resultate ergeben sich einige interessante Folgerungen : 1) Der Zahlenwerth der Constante bei derselben Temperatur und derselben Anfangsconcentration hängt von der Dauer des Versuches ab. 2) Ein stationärer Zustand, bei welchem die Concentrationen in der Flüssigkeit von unten nach oben nach dem Gesetze der geraden Linie abnehmen, ist nicht möglich. Die Methode von Fick (1), welche diesen Zustand voraussetzt, kann deshalb keine richtigen Resultate liefern und die von Ihm gegebene und auf dieser Voraussetzung beruhende Definition der Diffusionsconstante ist nicht mehr haltbar. Ferner ergiebt sich, dafs bei einer und derselben Temperatur der Werth der Constante zwischen zwei weit von einander liegenden Grenzwerthen variiren kann. Den einen Grenzfall würde der Versuch mit einer vollständig gesättigten Lösung von verschwindend kurzer Dauer ergeben, den zweiten der Versuch mit einer Lösung, deren Salzgehalt sich der Null nähert. Die Ermittelung des ersteren Grenzwerthes ist vorläufig unmöglich, die exacte Kenntnifs des zweiten ist von sehr grofser Wichtigkeit. Die *Nothwendigkeit der Abhängigkeit der Diffusionsconstante vom Salzgehalte der Lösung* liegt sehr einfach darin, dafs beim Mischen eines Volums

(1) JB. f. 1855, 7.

Wasser mit einem Volum concentrirter Salzlösung die eintretende Contraction gröfser ist als beim Mischen eines Volums Wasser mit einem Volum verdünnter Salzlösung. Der Vorgang der Diffusion wird aber bedingt sowohl durch die Wirkung der Molekularkräfte, welche die Contraction herbeiführen, wie durch die den Molekülen eigene Molekulargeschwindigkeit. Bei dem Grenzfalle der gesättigten Lösung ist daher die Erscheinung von vollständig gemischtem Charakter und der Werth der Diffusionsconstante hängt zum gröfsten Theil ab von dem Antheil der Molekularkräfte. Je geringer dagegen der Salzgehalt der Lösung wird, um so weniger hängt der Werth der Constante von dem Antheil der Molekularkräfte ab und bei verschwindend kleinem Salzgehalt beginnt die Constante gegen den Werth zu convergiren, welchen sie annehmen würde, wenn die Diffusion eine rein kinematische Erscheinung wäre, wie diefs bei den Gasen der Fall ist, bei welchen bekanntlich keine Concentration eintritt. Somit mufs die Diffusionsconstante einer Salzlösung vollständig den Sinn einer Constante verlieren und in jedem speciellen Fall einen anderen Werth annehmen. — Wroblewski hat nun noch Orientirungsversuche für den nach den vorstehenden Ausführungen interessanten Fall angestellt, dafs der Salzgehalt sich nur wenig von der Null unterscheidet. Er wandte das *Nigrosin* (1) an, welches in sehr geringen Mengen das Wasser sehr intensiv schwarzviolett färbt, und suchte die Concentrationen auf photometrischem Wege durch das Hüfner'sche (2) Spectrophotometer zu messen, da der Extinctionscoëfficient der Lösungen des Nigrosins für das Natriumlicht noch nach einem Monate denselben Werth behält. Unter den entgegentretenden Schwierigkeiten ist besonders der Umstand hervorzuheben, dafs die Angaben des Photometers mit denjenigen der Wage vollständig auseinander gingen, so dafs der Apparat für jede Flüssigkeit, für die gegebene Justirung und Aufstellung des Apparates selbst, für die Lichtquelle und die Linse, welche die Lichtstrahlen parallel machte, besonders calibrirt werden

(1) JB. f. 1879, 1160. — (2) JB. f. 1877, 181, 1099.

mufste. Nimmt man zum Färben destillirtes Wasser, so gelingt der Diffusionsversuch sehr selten, da beim Schliefsen des Wassers über dem Cylindergefäfs (1) die letztgenannte Flüssigkeit in das Innere des Gefäfses sehr oft hineindringt. Ist aber im Cylinder gefärbtes Wasser aus der Strafsburger Wasserleitung und aufserhalb von ihm destillirtes Wasser, so genügt schon der geringe Unterschied im spec. Gewicht vollständig zur Sicherung des Versuches. Das Strafsburger Wasserleitungswasser zeigte nämlich nach sorgfältigem Auskochen und Durchfiltriren bei 14,7° ein spec. Gewicht von 0,99934, bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum, während destillirtes Wasser unter gleichen Umständen 0,999195 ergiebt. Aus sieben Versuchen, deren Dauer von 45 Stunden bis zu 118 Stunden ging bei einer Tiefe des Cylinders von 3,5 cm in sechs Versuchen und 5 cm in einem, erlaubt sich Wroblewski nur die Schlufsfolgerung zu ziehen, dafs die Constante im vorliegenden Falle um eine Stelle kleiner ist als die kleinste bis jetzt bekannte Constante eines Salzes, und hofft nach vervollkommneten photometrischen Vorrichtungen exactere Zahlen erhalten zu können.

R. Sydney Marsden (2) hat *Diffusion eines unfühlbaren Pulvers in einen festen Körper* beobachtet. Wenn Schmelztiegel von Berliner Porcellan längere Zeit mit unfühlbarer amorpher Kohle zusammen stark erhitzt werden, so dringt die Kohle auf beträchtliche Entfernung in den Tiegel ein und einzelne Theilchen dringen sogar ganz hindurch, ohne dafs der Tiegel seine ursprüngliche Form geändert hätte. Da chemische Einwirkung hier nicht stattfinden kann, so handelt es sich lediglich um eine Diffusion, die sich sogar deutlich mit dem Mikroskop verfolgen läfst. Ganz derselbe Vorgang scheint auch bei der Umwandlung des Eisens in Stahl durch Cementation sich zu vollziehen und ist dann hierbei die Annahme von occludirten Gasen unnöthig.

(1) Vgl. diesen JB. S. 75. — (2) Ann. Phys. Beibl. **5**, 172, aus Edinb. R. Soc. Proc. 1880, **10**, 712 bis 714.

A. Colson (1) hat beobachtet, dafs beim Erhitzen innerhalb einer reducirenden Atmosphäre eines Stücks *Eisen* mit *Kienrufs* nicht nur dieses in das Eisen diffundirt, indem letzteres dadurch zu *Stahl* und sodann zu Gufseisen wird, sondern auch Theile des Eisens in den *Kohlenstoff* diffundiren. Der Procefs beginnt schon unterhalb Rothgluth, bei 250°; bei Rothgluth verliert das Eisen (Klavierdraht) an Gewicht und beim Abkühlen wird der Kohlenstoff eisenhaltig. — Analoge Resultate zeigen sich beim Erhitzen von *Chlorsilber* mit *Chlornatrium*, *Silber* mit *Chloralkalien* (unterhalb des Schmelzpunktes der letzteren), *Schwefeleisen* mit *Kupfer* in einer Kohlensäureatmosphäre (Bildung von *Schwefelkupfer*), *Kalk* mit *Eisen* (Klavierdraht) in einem mit Kienrufs ausgefütterten Kohlentiegel. Dagegen reagirt *Platin* nicht gegen *Kohlenstoff* in analoger Weise. Es scheint also, dafs auch bei festen Körpern ähnliche Diffusionsgesetze gelten, wie sie für Flüssigkeiten stattfinden.

Syn. Koch (2) hat die Abhängigkeit der *Reibungsconstante des Quecksilbers von der Temperatur* untersucht und die Resultate der Beobachtungen, welche von — 21,4° bis 340,1° sich erstrecken, ohne bemerkbare Unstetigkeit, durch folgende Gleichung dargestellt :

$$\mu_t = 0{,}016969 - 0{,}0000660525\ t + 0{,}00000020847\ t^2 - 0{,}0000000002455\ t^3.$$

Die Abweichungen der aus dieser Gleichung berechneten Werthe von μ von den aus den Versuchsdaten berechneten belaufen sich nie auf 2 Proc. und sind bei der grofsen Zahl der zu beobachtenden Daten daher nicht über Erwarten grofs. Eine Vergleichung der gefundenen Gröfse mit den früheren Bestimmungen der Reibungsconstanten ergiebt folgendes Resultat :

E. Warburg : $\mu_{17} = 0{,}01602$; obige Gleichung : $\mu_{17} = 0{,}01591$;
Villari : $\mu_{10} = 0{,}02977$; „ „ : $\mu_{10} = 0{,}01633$.

Die Uebereinstimmung der beiden ersten Werthe ist sehr befriedigend. Dagegen läfst sich der aus Villari's Versuchen berechnete Reibungscoëfficient mit den beiden anderen durchaus nicht in Einklang bringen, was an den von Koch erwähnten

(1) Compt. rend. **98**, 74. — (2) Ann. Phys. [2] **14**, 1 bis 12.

Fehlerquellen der Villari'schen Bestimmungen gelegen se
Für eine grofse Anzahl von Flüssigkeiten ist die Reibung
constante mit Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Temp
ratur untersucht, meistens allerdings nur innerhalb ziemlic
enger Grenzen. Das Verhalten des Quecksilbers ist qualitati
nicht verschieden : die Reibungsconstante nimmt mit der Ten
peratur ab, und zwar bei niederen Temperaturen rascher a
bei höheren; allein die Gröfse dieser Aenderung ist beim Queck
silber verhältnifsmäfsig sehr klein, wie folgende Zusammen
stellung der für einige Stoffe gefundenen Resultate zeigt. Unte
C steht das Temperaturintervall, innerhalb dessen für den be
treffenden Stoff die Beobachtung ausgeführt wurde; unter
die beobachtete Abnahme von μ in diesem Temperaturinterval
und zwar in Procenten des kleineren Werthes; unter E die ent
sprechende Aenderung von μ bei Quecksilber innerhalb der
selben Intervalles. In die Tabelle sind aufser Wasser un
Glycerin nur diejenigen Stoffe aufgenommen, deren Reibung
constante durch die Temperatur am wenigsten beeinflufst wir

Substanz	Beobachter	C	D	E
Glycerin	Schöttner	2,8 bis 25,6°	680 Proc.	11 Pro
Wasser	Sprung	0 „ 50	220	21
Ameisensäureäthyläther .	Rellstab	13,1 „ 47,5	46	13,6
Methylalkohol	„	11,5 „ 42,5	43	12,5
Essigsäuremethyläther .	„	13,7 „ 40,1	34	11
Aceton	„	11,1 „ 43	14	12,8
Aethyläther	„	10,1 „ 28	2,2	8,3
Aldehyd	„	10 „ 20	0	5,2.

K. F. Slotte (1) hat im Anschlufs an die Untersuchunge
von Sprung (2) die innere Reibung oder *Zähigkeit* oder Vi
cosität der Lösungen einiger *Chromate* erforscht. Aus Sprung
Untersuchungen ergiebt sich u. a., dafs die gleichconcentrirte
d. h. gleiche Gewichtsmengen Salz in gleichen Gewichtstheile
der Lösung enthaltende, Lösungen der Salze, welche die Base

(1) Ann. Phys. [2] **14**, 13 bis 22. — (2) JB. f. 1875, 38.

Kali, Natron und Ammon mit den Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_3$, HBr, HJ bilden, hinsichtlich ihrer Zähigkeit der Ordnung der vorstehenden Säuren folgen, und zwar so, dafs den Sulfaten die gröfste, den Jodiden die geringste Zähigkeit zukommt. Die *Chromsäure* findet hinsichtlich ihrer neutralen Salze mit den obigen Basen in vorstehender Reihe zwischen der Schwefelsäure und der Salzsäure ihren Platz, so dafs also die zweibasischen Säuren vor den einbasischen stehen. Nach Sprung ist die Zähigkeit einer Lösung von $(NH_4)_2CrO_4$, wenigstens bei niedrigeren Temperaturen, gröfser als die einer Lösung von K_2CrO_4 derselben Concentration und die Salze, welche die oben genannten drei Basen mit der Chromsäure bilden, würden demnach hinsichtlich der Zähigkeit derselben Ordnung folgen wie die entsprechenden Sulfate. Slotte findet umgekehrt die Zähigkeit der Lösung von K_2CrO_4 um ein geringes gröfser als die einer gleichconcentrirten Lösung von $(NH_4)_2CrO_4$. Derselbe hebt ferner hervor, dafs die Zähigkeiten der Lösungen der sauren Chromate sehr wenig von derjenigen des Wassers abzuweichen scheinen, selbst wenn die Procentgehalte der Lösungen beträchtlich sind, wie z. B. bei einer 20 procentigen Lösung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

E. J. Mills (1) schliefst aus Versuchen über das *Aufsteigen von hohlen Glasgefäfsen in Flüssigkeiten*, dafs die Art des Aufstiegs von festen Körpern durch Flüssigkeiten nicht allein von der Dichtigkeit der Flüssigkeit, sondern auch von noch einer anderen Eigenschaft, wahrscheinlich von der *Viscosität* abhängt.

R. Přibram und Al. Handl (2) untersuchten die *specifische Zähigkeit* einer grofsen Menge von Flüssigkeiten (3) und zwar in Rücksicht auf die Beziehung derselben zur *chemischen Constitution* und stellten diefsbezüglich die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammen. Aus letzteren geht hervor, dafs

(1) Phil. Mag. [5] **12**, 27 bis 32. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 717. — (3) Vgl. auch die JB. f. 1879, 88 und JB. f. 1880, 82 erwähnten Abhandlungen.

die Ansicht von Guerout : es besitzen *isomere Ester* fü gleiche Volumina gleiche Durchflufszeiten (1), eine irrige ist hingegen fanden sich andere Beziehungen, welche hervorzu heben sind :

I.

		Specifische Zähigkeit					
		für gleiche Volume			für äquiv. Mengen		
	M	10°	30°	50°	10°	30°	50
{Essigsäure-Methyläther CH_3COOCH_3	74	26	20	17	112	86	7
{Ameisensäure-Aethyläther $HCOOC_2H_5$	74	25,5	20	16	112	88	7
{Propionsäure-Methyläther $C_2H_5COOCH_3$	88	31	24,5	20	161	128	10
{Ameisensäure-Propyläther $HCOOC_3H_7$	88	33,5	26	21	176	137	11
{Buttersäure-Methyläther $C_3H_7COOCH_3$	102	35,5	28,6	21,7	225	181	13
{Ameisensäure-Butyläther $HCOOC_4H_9$	102	46	34,5	27,5	288	216	17
{Isobuttersäure-Methyläther $C_3H_7COOCH_3$	102	35	27,5	23	241	189	15
{Ameisensäure-Isobutyläther $HCOOC_4H_9$	102	44	33	26	279	209	16
{Propionsäure-Aethyläther $C_2H_5COOC_2H_5$	102	36,5	28	24	224	172	14
{Essigsäure-Propyläther $CH_3COOC_3H_7$	102	37	29	22	198	155	11
{Isovaleriansäure-Methyläther $C_4H_9COOCH_3$	116	40,8	33,7	26,7	299	247	19
{Ameisensäure-Isoamyläther $HCOOC_5H_{11}$	116	51,4	40,7	31,1	378	299	22
{Buttersäure-Aethyläther $C_3H_7COOC_2H_5$	116	43	33	26	308	236	18
{Essigsäure-Butyläther $CH_3COOC_4H_9$.	116	52	40	30,5	435	335	25
{Isobuttersäure-Aethyläther $C_3H_7COOC_2H_5$	116	41	31	25	297	224	18
{Essigsäure-Isobutyläther $CH_3COOC_4H_9$	116	46	34	26	330	247	19
{Isovaleriansäure-Aethyläther $C_4H_9COOC_2H_5$	130	50	37	29	410	304	23
{Essigsäure-Isoamyläther $CH_3COOC_5H_{11}$	130	59	43	33	484	351	26
{Isobuttersäure-Propyläther $C_3H_7COOC_3H_7$	130	53	40	31,5	431	325	25
{Propionsäure-Isobutyläther $C_2H_5COOC_4H_9$	130	53,5	41,5	32	451	337	25

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dafs in jenen Fällen wo ein Unterschied mit Sicherheit nachgewiesen ist, von zwe *isomeren Estern* derjenige die gröfsere *Zähigkeit* besitzt, welche das in der homologen Reihe höher stehende *Alkoholradica* enthält :

(1) JB. f. 1876, 60 f.

II.

	Molekulargewicht des im Ester enthaltenen Alkoholradicals	Differenz	Molekulargewicht der Ester	Spec. Zähigkeit für gleiche Volumina 10°	Differenz	50°	Differenz
Essigsäure-Methyläther Ameisensäure-Aethyläther	15 29	14	74	26 25,5	0,5	17 16	—1
Propionsäure-Aethyläther Essigsäure-Propyläther	29 43	14	102	36,5 37	0,5	24 22	—2
Isobuttersäure-Propyläther Propionsäure-Isobutyläther	43 57	14	130	53 55,5	2,5	31,5 32	0,5
Propionsäure-Aethyläther Ameisensäure-Propyläther	15 43	28	88	31 33,5	2,5	20 21	1
Buttersäure-Aethyläther Essigsäure-Butyläther	29 57	28	116	43 52	9	26 30,5	4,5
Isobuttersäure-Aethyläther Essigsäure-Isobutyläther	29 57	28	116	41 46	5	25 26	1
Buttersäure-Methyläther Ameisensäure-Butyläther	15 57	42	102	35,5 46	10,5	21,7 27,5	5,8
Isobuttersäure-Methyläther Ameisensäure-Isobutyläther	15 57	42	102	35 44	9	23 26	3
Isovaleriansäure-Aethyläther Essigsäure-Isoamyläther	29 71	42	130	50 59	9	29 33	4
Isovaleriansäure-Methyläther Ameisensäure-Isoamyläther	15 71	56	116	40,8 51,4	10,6	26,7 31,1	4,4

Vorstehende Tabelle zeigt, dafs die Unterschiede in der *specifischen Zähigkeit* für gleiche Volumina im allgemeinen *gröfser* werden, wenn die *Differenzen der Molekulargewichte* für die in den verglichenen *Estern* enthaltenen *Alkohol-* (oder *Säure-*) *Radicale* anwachsen. — Ferner ergab es sich bei Estern, welche im *engeren Sinne isomer* sind (Isomerie des Alkohol- oder Säureradicals), dafs der das *normalconstituirte Radical* enthaltene Ester im Allgemeinen eine *gröfsere Zähigkeit* als der demselben isomere besitzt, gleichgiltig, ob die Isomerie das Säure- oder

Alkoholradical betrifft. Folgende Zusammenstellung mag dies darthun :

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina 10°	30°	50°	für äquiv. Mengen 10°	30°	50°
Isomerie im Alkoholradical						
Ameisensäure-Propyläther	33,5	26	21	176	137	111
Ameisensäure-Isopropyläther	32	24	20	177	138	111
Essigsäure-Propyläther	37	29	22	198	155	118
Essigsäure-Isopropyläther	36	28	22	222	173	136
Propionsäure-Propyläther	48	36	29	343	257	207
Propionsäure-Isopropyläther	42	33	26	303	238	188
Buttersäure-Propyläther	58	43	33	469	348	267
Buttersäure-Isopropyläther	52	38,5	30	422	318	244
Isobuttersäure-Propyläther	53	40	31,5	431	325	256
Isobuttersäure-Isopropyläther	47,5	36	28	390	296	230
Ameisensäure-Butyläther	46	34,5	27,5	288	216	172
Ameisensäure-Isobutyläther	44	33	26	279	209	165
Essigsäure-Butyläther	52	40	30,5	435	335	255
Essigsäure-Isobutyläther	45,5	34	26,5	330	247	191
Isomerie im Säureradical						
Buttersäure-Methyläther	35,5	28,6	21,7	225	181	137
Isobuttersäure-Methyläther	35	27,5	23	241	189	158
Buttersäure-Aethyläther	43	33	25,5	308	236	184
Isobuttersäure-Aethyläther	41	31	25	297	224	181
Buttersäure-Propyläther	58	43	33	469	348	267
Isobuttersäure-Propyläther	53	40	31,5	431	325	256
Buttersäure-Isopropyläther	52	38,5	30	422	318	244
Isobuttersäure-Isopropyläther	47,5	36	28	390	296	230

Vergleicht man die Zähigkeit der *Halogenverbindungen* des *Propyls* und *Isopropyls* für äquivalente Mengen, so zeigt es sich, dafs hier die letzteren die gröfsere Zähigkeit besitzen :

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina 10°	30°	50°	für äquiv. Mengen 10°	30°	50°
Propylchlorid	21,5	17,7	—	103	84	—
Isopropylchlorid	22	18	—	107	88	—
Propylbromid	31,3	26,2	21	155	130	104
Isopropylbromid	32	27	22	161	136	111
Propyljodid	47,2	37,7	28,1	250	200	149
Isopropyljodid	47	37	29	259	204	160
Butyljodid	58	46	38	362	295	237
Isobutyljodid	55,5	43	34,5	346	269	216

Dagegen besitzen für die *Aldehyde (Ketone)* die normalen Verbindungen eine gröfsere spec. Zähigkeit als die isomeren :

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina 10°	30°	50°	für äquiv. Mengen 10°	30°	50°
Propylaldehyd	26,5	20,5	—	106	82	—
Aceton	24	20	16	94	79	63
Butylaldehyd	45	31	23	216	149	110
Isobutylaldehyd	36,5	26	21	175	125	101

In der *Mehrzahl der Fälle* haben hiernach die *normal constituirten Verbindungen* die *gröfsere Zähigkeit.* — Ein Vergleich des *Propylalkohols* mit dem entsprechenden *Allylalkohol* stellte fest, dafs bei allen Temperaturen für gleiche Volumina sowohl als äquivalente Mengen der Allylverbindung die kleinere, der Propylverbindung die gröfsere Zähigkeit zukommt; ein Vergleich indefs von anderen Propyl- mit den betreffenden Allylderivaten liefs diese Regel nicht mehr erkennen :

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina 10°	30°	50°	für äquiv. Mengen 10°	30°	50°
Propylalkohol	175	105	68	792	421	.273
Allylalkohol	116	72	47	422	262	171
Essigsäure-Propyläther	237	29	22	198	155	117
Essigsäure-Allyläther	38,5	30,5	25	228	181	148
Propylchlorid	21,5	17,7	—	103	85	—
Allylchlorid	22	18,5	—	98	82	—
Propylbromid	31,3	26,2	21	155	130	104
Allylbromid	34	27	23	156	124	106
Propyljodid	47,2	37,7	28,1	250	200	149
Allyljodid	45	36,5	30	217	176	145

Auch die Abhängigkeit der *spec. Zähigkeit* von dem *Molekulargewichte* wurde von Přibram und Handl in den Kreis der Untersuchung gezogen; danach erhellt es, als ob *für höhere Temperaturen* der Zuwachs an Zähigkeit allgemein der Zunahme des Molekulargewichts proportional zu sein scheint. Recht deutlich tritt diese Regel bei den *Halogenverbindungen* von *Isopropyl*, *Isobutyl* und *Isoamyl* hervor für die Durchflufszeiten bei 50° :

	Chlorid	Bromid	Jodid
Isopropyl	16	22	28
Isobutyl	19	25,5	34,5
Isoamyl	22	(40,5)	40,

sowie für die *Nitroverbindungen der Fettreihe* bei der gleichen Temperatur :

Nitroäthan	29		
Nitropropan	34,5	Isonitropropan	28
Nitrobutan	39	Isonitrobutan	41.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

Dieselben können wegen Krankheit des Herrn Referenten erst weiter unten nachgetragen werden. *(F.)*

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

Der internationale Congrefs der Elektriker zu Paris hat bezüglich der *elektrischen Einheiten* beschlossen (1) : 1) Als Grundeinheiten der elektrischen Maafse gelten das Centimeter, die Masse eines Grammes und die Secunde (C. G. S.). 2) Die bis jetzt angewandten Einheiten, das Ohm und Volt, behalten

(1) Ann. Phys. [2] **14**, 708.

ihre gegenwärtigen Bedeutungen : 10^9 für ersteres und 10^8 für letzteres. 3) Die Widerstandseinheit Ohm wird dargestellt durch eine Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt bei 0° C. 4) Eine internationale Commission soll beauftragt werden, durch neue Versuche die Länge der Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt bei 0° C. zu bestimmen, welche den Werth Ohm repräsentirt. 5) Man nennt Ampère die Stromintensität, welche ein Volt in einem Ohm hervorruft. 6) Man bezeichnet als Coulomb die Elektricitätsmenge, welche durch ein Ampère in einer Secunde geliefert wird. 7) Man definirt als Farad die Capacität, welche durch die Bedingung charakterisirt ist, dafs ein Coulomb in einem Farad ein Volt giebt. [Dabei sei bemerkt, dafs im Deutschen im Plural nicht zu schreiben ist 2 Ohms, Farads, Volts u. s. w., wie man jetzt häufig liest, sondern 2 Ohm, Farad, Volt u. s. w. Vgl. Grimm's d. Gr. 4, 285 (*Fr.*)]

H. Helmholtz (1) hat in der Royal Institution in London einen interessanten Vortrag über die neuere Entwickelung von Faraday's Auffassung der Elektricität gehalten, den indessen näher zu besprechen hier nicht der Ort ist.

J. u. P. Curie (2) haben entdeckt, dafs *beim Zusammenpressen hemimorpher Krystalle* in der Richtung der unsymmetrischen Axen an den Enden derselben ungleichnamige *Elektricitäten* auftreten und ebenso beim Nachlassen die entgegengesetzten. Sie glaubten das mit dem Verhalten bei Temperaturänderungen in einen Satz zusammenfassen zu können : „immer wenn ein Krystall sich zusammenzieht, bilden sich elektrische Pole in einem bestimmten Sinn, immer wenn er sich ausdehnt, in dem entgegengesetzten.“ — Demgegenüber zeigt W. Hankel (3), dafs diefs nicht allgemein gilt; von den als thermoëlektrisch sicher bestimmten hemimorphen Krystallen verhalten sich so : Boracit, Turmalin, Kieselzinkerz, Weinsäure, Rohrzucker und Milchzucker, während bei den übrigen, dem Bergkrystall, dem neutralen weins. Kali und dem Struvit Pressung dieselbe Elek-

(1) Chem. Soc. J. **39**, 277. — (2) Compt. rend. **91**, 294. — (3) Ann. Phys. [2] **13**, 640.

tricität wie Erwärmung und Nachlassen des Drucks dieselbe wie Erkaltung erzeugt.

D. J. Korteweg und V. A. Julius (1) haben das Gröfsenverhältnifs der *elektrischen Ausdehnung bei Glas und Kautschuk* bestimmt. Ein Schlauch von weifsem vulkanisirtem Kautschuk, durch Tränken mit Oel isolirend gemacht, wurde innen mit Wasser gefüllt, in ein Wasserbad gelegt und dann mittelst einer Holtz'schen Maschine wie ein Condensator geladen. An einer mit seinem Innern communicirenden Capillarröhre konnte die Volumänderung abgelesen werden. Das Verhältnifs des Elasticitätscoëfficienten von Glas zu dem des Kautschuks fanden Dieselben etwa gleich 40000 und ungefähr umgekehrt proportional hiermit fanden Sie die Volumänderungen. Das ist in Uebereinstimmung mit den von Korteweg (2) früher gegebenen theoretischen Betrachtungen.

H. Helmholtz (3) hat *die auf das Innere magnetisch oder diëlektrisch polarisirter Körper wirkenden Kräfte* einer theoretischen Untersuchung unterworfen, welche auf der Poisson'schen Theorie des Magnetismus und dem Gesetz von der Erhaltung der Energie beruht und Faraday's Voraussetzung als in der That begründet ergiebt, dafs nämlich in den magnetisch oder diëlektrisch polarisirten Medien ein Zustand von Spannung in der Richtung der Kraftlinien besteht, infolge dessen sich diese zu verkürzen streben, während quer gegen die genannten Linien ein Druck wirkt, der die Substanz in dieser Richtung auseinander treibt. Das Verhältnifs der Gröfse jener Drucke und Spannungen ergiebt sich als abhängig von der Natur der Substanz.

J. Hopkinson (4) hat eine Untersuchung zur Vergleichung der *Diëlectricitätsconstante* (k) und der Brechungsindices (μ_∞) für lange Wellen $\left(\text{abgeleitet aus der Formel } \mu = \mu_\infty + \frac{b}{\lambda^2}\right)$

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 29. — (2) JB. f. 1880, 172. — (3) Berl. Acad. Ber. 1881, 191; Ann. Phys. [2] **13**, 385. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 347.

bei einer Anzahl von Flüssigkeiten ausgeführt. Die Resultate sind:

	$\mu^2\infty$	k
Petroleumgeist (Field)	1,922	1,92
Petroleumöl (Field)	2,075	2,07
„ (gewöhnl.)	2,078	2,10
Ozokeritöl (Field)	2,086	2,13
Terpentin (käufliches)	2,128	2,23
Ricinusöl	2,153	4,78
Spermacetiöl	2,135	3,02
Olivenöl	2,131	3,16
Ochsenpfotenöl	2,125	3,07.

Während für die Kohlenwasserstoffe beide Werthe gut übereinstimmen, ist diefs bei den thierischen und pflanzlichen Oelen nicht der Fall.

V. A. Julius (1) bemerkt, dafs die Versuche F. Exner's (2) *zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuchs* mit der Contacttheorie nicht in Widerspruch stehen.

F. Exner (3) hat Untersuchungen über *galvanische, aus Grundstoffen bestehende Elemente* angestellt. Die Versuchsresultate sind die folgenden:

Element	Elektromot. Kraft	Element	Elektromot. Kraft
Mg | Br	2,36 Daniell	Mg | J	1,57 Daniell
Al | Br	1,60 „	Zn | J	0,96 „
Zn | Br	1,52 „	Al | J	0,77 „
Pb | Br	1,29 „	Hg | J	0,55 „
Ag | Br	0,91 „	Ag | J	0,56 „
Cu | Br	0,51 „	Pt | J	0,013 „
Pt | Br	0,04 „		

Bei allen untersuchten Combinationen giebt Exner an, keine Spur von Polarisation beobachtet zu haben; eine Verminderung der elektromotorischen Kraft, die sich bei einigen zeigte, schreibt Er einer Bedeckung des Metalls mit einer Br- oder J-Verbindung zu. Im Anschlufs an diese Versuche bestimmte Exner ferner das *Leitungsvermögen* (L) der bisher für vollkommene Isolatoren

(1) Ann. Phys. [2] **13**, 276. — (2) JB. f. 1880, 145. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 511; Ann. Phys. [2] **15**, 412.

gehaltenen *Elemente Brom und Jod.* Er findet bezogen auf Quecksilber für Brom

	$-5^0,5$	$17^0,2$	$38^0,5$
L =	$794 . 10^{-16}$	$1208 . 10^{-16}$	$2503 . 10^{-16}$.

Daraus ergiebt sich für 0^0 L = $863 . 10^{-16}$ durch Interpolation. Für Jod wird angegeben :

	17^0	110^0	115^0	120^0	143^0	166^0
L =	$572 . 10^{-14}$	$120 . 10^{-10}$	$129 . 10^{-10}$	$137 . 10^{-10}$	$172 . 10^{-10}$	$211 . 10^{-10}$.

Es nimmt also das Leitungsvermögen beider Körper mit der Temperatur zu.

C. Fromme (1) hat z. Th. unter Rücksicht auf die Exner'schen Arbeiten (2) Versuche über die *elektromotorische Kraft der aus Zink, Schwefelsäure und Platin, resp. Kupfer, Silber, Gold und Kohle gebildeten galvanischen Combinationen* angestellt. Zuerst wurden dieselben in offenem Zustand untersucht; es ergab sich dabei die elektromotorische Kraft in Daniell für die Combinationen :

Zn, verdünnte H_2SO_4 und

Pt	Au	Kohle	Ag	Cu
1,507	1,435	1,374	1,214	0,977.

Dabei befanden sich die Metalle in verschiedenen durch Heber verbundenen Gefäfsen; wurden sie in dasselbe Gefäfs gebracht, so ergaben sich für Kohle, Ag und Cu sehr nahe die gleichen, dagegen für Pt und Au kleinere Werthe, wovon der Grund in der Wasserstoffentwickelung liegt. War eine genügende Menge von letzterem entwickelt, so sank die elektromotorische Kraft von Zn-Pt auf 0,708 D. Bei ferneren Versuchen ergab sich, dafs die elektromotorische Kraft noch weiter sinkt, sobald die Elemente geschlossen werden, nach der Oeffnung jedoch sehr rasch wieder auf den angegebenen Werth zurückgeht. Endlich untersuchte Fromme auch den Einflufs der Concentration der Schwefelsäure auf die elektromotorische Kraft der angegebenen Combinationen. Die in einer Curventafel dargestellten Resul-

(1) Ann. Phys. [2] **12**, 399. — (2) JB. f. 1880, 145 ff; siehe oben S. 89.

tate zeigen einen ziemlich complicirten Verlauf derselben; etwas einfacher scheint er bei Salpetersäure zu sein, auf welche in einem Anhang noch kurz eingegangen wird.

G. Chaperon (1) stellt zur Erklärung der zahlreichen Ausnahmen von der Proportionalität zwischen den elektromotorischen Kräften und den Verbindungswärmen Betrachtungen über die *Anwendung des* Carnot'*schen Princips* auf die *elektrochemischen Vorgänge* an.

F. Schulze-Berge (2) hat die *Elektricitätserregung beim Contact von Metallen und Gasen* untersucht. Von zwei gleichen Condensatorplatten wurde die eine der Einwirkung eines bestimmten Gases ausgesetzt, während die andere in Luft verblieb; bei Gegenüberstellung derselben entstand eine Potentialdifferenz, die nach einer Methode, die mehrfache Vortheile zu bieten scheint, mittelst eines Thomson'schen Quadrantenelektrometers gemessen wurde. Durch Ozon wurde sowohl Gold und Platin als auch Messing negativ. Der Wasserstoff erregte Platin regelmäfsig stark positiv, während sein Einflufs auf Gold kaum merklich, auf Messing bei verschiedenen Versuchen sogar qualitativ verschieden war. Chlor machte das Platin negativer erscheinen, Ammoniakgas aus wässeriger Lösung verdunstend das Messing positiver. — Schliefslich wendet sich Derselbe gegen die von Exner (3) vertretene Auffassung ähnlicher Versuche.

P. Laur (4) beschreibt eine *Combination* (Quecksilber, Lösung von Kochsalz und Kupfervitriol, Schwefelsilber), bei welcher die Bestrahlung mit Sonnenlicht einen Einflufs auf den erzeugten Strom äufsert.

E. Becquerel (5) bemerkt dazu, dafs diese Beobachtung sich auf Erscheinungen beziehe, wie Er sie schon vor langer Zeit beschrieben habe (vgl. E. Becquerel, La lumière, t. II, p. 121 ff.)

C. R. A. Wright (6) setzt Seine Betrachtungen über die *Bestimmung der Affinität durch die elektromotorische Kraft* fort (7).

(1) Compt. rend. **92**, 786. — (2) Ann. Phys. [2] **12**, 293. — (3) JB. f. 1880, 150. — (4) Compt. rend. **92**, 851. — (5) Compt. rend. **92**, 852. — (6) Phil. Mag. [5] **11**, 169, 261, 348. — (7) Vgl. JB. f. 1880, 151.

J. Rousse (1) giebt eine *Mangankette* an, indem Er das Zink der Bunsen'schen Kette durch Eisenmangan, zu massiven Cylindern gegossen, ersetzt. Die elektromotorische Kraft ist etwas höher und die Salze können nutzbar gemacht werden.

C. Faure (2) hat die Planté'sche *Secundär-Batterie* (3) dadurch verbessert, dafs Er die Bleiplatten derselben mit *Mennige* überzieht, welche durch den ladenden Strom an der Kathode zu metallischem Blei in schwammigem Zustand reducirt, an der Anode zu Bleisuperoxyd oxydirt wird.

E. Reynier (4) berechnet den Nutzeffect der Faure-schen Batterie unter bestimmten Annahmen zu 81 Proc.

J. Rousse (5) giebt einige *secundäre Ketten* an; dieselben haben, die Anode vorausgestellt, die folgenden Anordnungen: Bleiplatte, verdünnte ($^1/_{10}$) Schwefelsäure, Palladiumplatte; — Beiplatte mit Bleiglätte oder Bleiweifs bedeckt, Lösung von schwefels. Ammon ($^1/_2$), Eisenplatte oder Eisenmangan.

J. A. Ewing (6) veröffentlicht einen Auszug aus einer Arbeit über *den Einflufs des longitudinalen Zugs von Eisendrähten auf ihre thermoëlektrische Stellung*. Die Wirkung eines mäfsigen Zugs ist eine Verschiebung des Eisens in der thermoelektrischen Reihe nach der negativen Seite (der des Antimons) hin. Das hatte schon W. Thomson (7) gefunden. Allein bei Vermehrung des Gewichts wächst diese Verschiebung nicht bis zum Brechen des Drahts, erreicht vielmehr ein Maximum nach der negativen Seite, nimmt dann wieder ab und wird sogar bisweilen positiv vor dem Brechen. Bei Verminderung des Gewichts wird nicht der vorher zurückgelegte Weg rückwärts durchlaufen und eine besonders bemerkenswerthe Erscheinung ist, dafs die erste Wirkung nach dem Uebergang von der Belastung zur Entlastung oder von der Entlastung zur Belastung in demselben Sinne wie vorher erfolgt. Mechanische Erschütte-

(1) Compt. rend. **93**, 546. — (2) Chem. News **43**, 216; Reynier in Compt. rend. **92**, 951. — (3) JB. f. 1876, 113. — (4) Compt. rend. **92**, 1093. — (5) Compt. rend. **93**, 545. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 399. — (7) Philos. Trans. 1856.

rungen vermindern grofsentheils den Unterschied zwischen dem Gang bei Belastung und bei Entlastung, heben ihn wohl auch ganz auf.

Von V. Strouhal und C. Barus (1) wurde die Aenderung untersucht, welche *Eisen* und *Stahl* in ihrer *thermoëlektrischen Stellung* durch *Magnetisirung* erleiden.

A. Tribe (2) hat Versuche über die *Brechung der Elektricität* angestellt. In einer beigefügten Note entwickelt G. G. S. (Stokes?) das bekannte Gesetz von der Constanz des Verhältnisses der Tangenten des Einfalls- und Brechungswinkels und bemerkt, dafs die Versuche von Tribe nicht besonders damit übereinstimmen, weist aber auch auf die Fehlerquellen hin, die das erklären.

G. Kirchhoff und G. Hansemann (3) sowie L. Lorenz (4) veröffentlichen Arbeiten über die *Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektricität.* Die Erstgenannten untersuchten drei Sorten Eisen, Blei, Zinn, Zink und Kupfer. Ihre Hauptresultate sind in der folgenden Tabelle, worin $\varkappa$ die elektrischen Leitungsfähigkeiten und k die Wärmeleitungsfähigkeiten bei 15° C. bedeuten, enthalten :

Metalle	$\varkappa$	k	$\frac{k}{\varkappa}$
Eisen I . . .	6,803	14,18	2,08
Eisen II . . .	4,060	9,64	2,37
Eisen III . . .	6,569	13,75	2,09
Blei	4,569	7,93	1,74
Zinn	8,823	14,46	1,64
Zink	14,83	25,45	1,72
Kupfer . . .	24,04	41,52	1,73

Lorenz giebt folgende Tabelle, bei der andere Einheiten zu Grunde liegen als bei der vorigen :

(1) Ann. Phys. [2] **14**, 54. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 435. — (3) Ann. Phys. [2] **13**, 406. — (4) Ann. Phys. [2] **13**, 422, 582.

	k_0	k_{100}	$\varkappa_0 \cdot 10^5$	$\varkappa_{100} \cdot 10^5$	$\frac{k_0}{\varkappa_0}$	$\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0}$
Kupfer . . .	0,7198	0,7226	45,74	33,82	1574	1,358
Magnesium .	0,3760	0,3760	24,47	17,50	1537	1,398
Aluminium . .	0,3435	0,3619	22,46	17,31	1529	1,367
Messing (roth)	0,2460	0,2827	15,75	13,31	1562	1,360
Cadmium . .	0,2200	0,2045	14,41	10,18	1527	1,315
Messing (gelb)	0,2041	0,2540	12,62	11,00	1617	1,428
Eisen	0,1665	0,1627	10,37	6,628	1605	1,530
Zinn	0,1528	0,1423	9,346	6,524	1635	1,334
Blei	0,0836	0,0764	5,141	3,602	1627	1,304
Neusilber . .	0,0700	0,0887	3,766	3,632	1858	1,314
Antimon . .	0,0442	0,0396	2,199	1,522	2011	1,294
Wismuth . .	0,0177	0,0164	0,929	0,630	1900	1,372

Darin bedeuten k_0 und k_{100} die Wärmeleitungsfähigkeiten bei 0^0 und bei 100^0 C., $\varkappa_0$ und $\varkappa_{100}$ die elektrischen Leitungsfähigkeiten bei denselben Temperaturen. — Nach Kirchhoff und Hansemann findet sich bei den von Ihnen untersuchten Metallen mit Ausnahme des Eisens die Vermuthung von Forbes und Wiedemann und Franz, daſs das Verhältniſs der beiden Leitungsfähigkeiten bei derselben Temperatur für alle Metalle dasselbe sei, bestätigt. Nach Lorenz, dessen sonstige Resultate unter Berücksichtigung der Temperaturverschiedenheit mit denen der beiden anderen Beobachter befriedigend übereinstimmen, würde sich auch das Eisen diesem Gesetz fügen, dagegen die schlecht leitenden Metalle erheblich davon abweichen. Ein zweites Gesetz ergiebt sich für dieſs Verhältniſs aus den Versuchen von Lorenz; danach ist es bei allen untersuchten Metallen mit alleiniger Ausnahme des Eisens der absoluten Temperatur proportional. Bezüglich weiterer Einzelheiten muſs auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

E. L. Nichols (1) hat den *elektrischen Widerstand und die Ausdehnung eines glühenden Platindrahts* verglichen für eine Längenzunahme von 1 auf 1,01632, welcher eine Widerstandszunahme von 1 auf 4,2447 entsprach, und innerhalb dieses Intervalls 28 Bestimmungen ausgeführt. Was den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Widerstand oder der Länge

(1) Sill. Am. J. [3] **22**, 363.

betrifft, so erklärt Er die bisher gegebenen Formeln für sehr unzuverlässig und wegen der verschiedenen Beschaffenheit der einzelnen Platinsorten wenigstens bezüglich des Widerstandes nur auf das zur Bestimmung benutzte Material anwendbar.

G. Poloni (1) findet die Zunahme des *galvanischen Widerstands des Eisens* mit der Temperatur weit höher als die bisherigen Beobachter. Er giebt nach Beobachtungen zwischen 20 und 300° den Coëfficienten der Zunahme zu 0,5641 an, den Widerstand bei 20° gleich 100 gesetzt, was 0,6371 entprechen würde, den Widerstand bei 0° gleich 100 angenommen (?, der bisher angenommene Werth war etwa 0,45 (*Fr.*)).

Th. Erhard (2) hat eine Untersuchung über einige *elektrische Eigenschaften des Indiums* veröffentlicht. Für den Leitungswiderstand (s) bezogen auf Quecksilber wurde die Formel $s = 0,08903 (1 + 0,004744 t)$ gefunden. Nach den Versuchen über die thermoëlektrische Stellung des Indiums ordnen sich die benutzten acht Metalle bei den Löthstellentemperaturen von 0 und 98,6° folgendermafsen : — Al, Sn, J, Zn, Ag, Au, Cu, Fe +, bei kleineren Temperaturdifferenzen (z. B. 0 und 5 oder 10° C.) dagegen so : — Al, Sn, Au, Zn, J, Ag, Cu, Fe +. Endlich wurde die elektromotorische Kraft für die Combinationen von Indium mit Zink, Kupfer und Eisen, ein jedes Metall in der betreffenden Chlorverbindung, bestimmt. Bei der ersten Combination bildete Indium den positiven, bei den andern den negativen Pol und es ergab sich J | Zn = 0,331 D., Fe | J = 0,160 D., Cu | J = 0,584 D.

W. Beetz (3) theilt in einer Abhandlung über *die Elasticität und das elektrische Leitungsvermögen der Kohle* (worin die Elasticitätscoëfficienten von 8 untersuchten Stäben zwischen 1506 und 2548 liegend angegeben werden) Versuche von Kemlein mit, wodurch von Neuem wie schon durch frühere Versuche von Beetz (4), die Matthiessen'sche (5) Beobachtung der

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 879 nach Rend. Lomb. [2] **14**, fasc. 14. — (2) Ann. Phys. [2] **14**, 504. — (3) Ann. Phys. [2] **12**, 65. — (4) Pogg. Ann. **111**, 119. — (5) Pogg. Ann. **103**, 432.

Zunahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur bestätigt wird. Bezüglich der Ursache hält Beetz Siemens (1) gegenüber Seine frühere Hypothese aufrecht, wonach sie in dem dichteren Aneinanderdrängen der Theilchen des porösen Körpers beruht, und sucht dieselbe durch Beobachtungen an *Pyrolusit* zu stützen, der ein ganz ähnliches Verhalten zeigt.

Hanichi Muraoka (2) hat eine Arbeit über das *galvanische Verhalten der Kohle* ausgeführt. Er fand den specifischen Widerstand von Graphit zu 12, von Gaskohle zu 52, von künstlicher Kohle zu 37 bis 56, von Bleistiftmasse zu 223 bis 1000 bei 0° C. Bei Erhöhung der Temperatur trat bei allen untersuchten Kohlensorten in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ven Matthiessen, Beetz (s. oben), Siemens (3) u. A. eine Abnahme des Widerstands ein, am stärksten bei Graphit. Auch das thermoëlektrische Verhalten verschiedener Kohlensorten gegen einander wurde untersucht. Dabei zeigte sich *Graphit* negativ gegen alle anderen Sorten. Natürliche Holzkohlen und Steinkohlen liefsen mit dem benutzten Galvanometer gar keine Leitung erkennen.

S. Bidwell (4) hat vor der Royal Institution in London einen Vortrag über das *Selen und seine Anwendung auf das Photophon und die Telephotographie gehalten.* Das Princip der letzteren (5) besteht darin, dafs in einem Stromkreis zweier Säulen ein Brückendraht mit einer mit feuchtem Jodkaliumpapier bedeckten Messingplatte, worauf ein Messingstift schleift, so eingeschaltet wird, dafs kein Strom hindurchgeht. Auf der einen Station enthält der Kreis ein Selengitter, vor welchem eine durchsichtige Glasplatte mit dunkler Zeichnung durch ein Uhrwerk ganz ebenso wie auf der andern Station der Messingstift über dem Jodkaliumpapier herumgeführt wird. Dadurch entsteht auf letzterem eine Copie der Zeichnung.

(1) JB. f. 1880, 153. — (2) Strafsb. Inaugural-Dissertation; Ann. Phys. [2] **13**, 307; Chem. Centr. 1881, 449; Chemikerzeit. 1881, 402. — (3) JB. f. 1880, 153. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 1033; Chem. News **44**, 1, 18. — (5) Chem. News **43**, 104.

Sh. Bidwell (1) hat den Einfluſs der Temperatur auf den *elektrischen Widerstand des Selens* etwas näher untersucht. Die sechs angewandten Selenzellen zeigten sämmtlich ein Maximum des Widerstands bei ziemlich niederer Temperatur, nämlich bei 14, 22, 23, 24, 25 und 30°, davon war die erste Zelle, mit dem Maximum bei 14°, durch sehr langsames Abkühlen geschmolzenen Selens, die anderen durch allmähliches Erhitzen der glasigen Modification auf nahezu 217° bereitet. Eine Zelle, deren Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur 110,000 Ohm betrug, zeigte bei — 6° einen solchen von 49000 und bei 115° C. nur von 18000 Ohm.

E. Mercadier (2) hat den *Einfluſs der Temperatur* auf den Widerstand radiophonischer *Selen*empfänger untersucht und gefunden, daſs dieselben sich von ihrer Verfertigung an allmählich ändern und mehr oder weniger rasch ein constantes Verhalten gegen die Temperatur annehmen, daſs dann ihr Widerstand bei gewöhnlichen Temperaturen und selbst bis 100° sich in entgegengesetztem Sinn wie die Temperatur bewegt und daſs zwischen 5 und 35° die Aenderungen des Widerstands denen der Temperatur näherungsweise proportional gesetzt werden können.

S. P. Langley (3) beschreibt unter dem Namen *aktinische Wage* ein Instrument für feine Wärmemessungen, das nichts anderes ist, als die von Svanberg schon im Jahr 1851 angegebene und „Differentialthermometer" genannte Vorrichtung (4). Sind auch erhebliche Verbesserungen angebracht, so hätte doch der erste Erfinder nicht ungenannt bleiben sollen. Das Instrument beruht auf der Benutzung der Widerstandsänderung der Metalle mit der Temperatur zur Messung der letzteren und ist in der angegebenen Construction an Empfindlichkeit der Thermosäule überlegen. Als Beispiele der Anwendung werden Bestimmungen der Absorption durch Wasser und Alaunlösung sowie ein Nachweis der Wärmestrahlung des Mondes angeführt.

(1) Phil. Mag. [5] **11**, 302. — (2) Compt. rend. **92**, 1407. — (3) Sill. Am. J. [3] **21**, 187. — (4) Pogg. Ann. **84**, 411; vgl. auch des Referenten Inaugural-Dissertation: Ueber Messung der Wärme u. s. w. Marburg 1867.

Schliefslich werden Resultate einer Untersuchung des Beugungsspectrums mitgetheilt. Danach soll das Wärmemaximum im Orange liegen und „die Curve der Wärme wenigstens näherungsweise mit der des Lichts übereinstimmen" (! *Fs.*).

G. Lippmann (1) hat *isolirende Körper (Schellack, Guttapercha, Bittermandelöl, Terpentinöl, Petroleum, Mineralöl)* beim Erwärmen leitend gefunden.

L. Palmieri (2) nennt *Diagometer* ein Instrument, das wesentlich aus der Verbindung einer trockenen Säule und eines Elektrometers besteht. Werden zwei Drähte, von denen der eine mit einem Pol der Säule, der andere mit dem Ladungsdraht des Elektrometers leitend verbunden ist, stets in gleicher Weise in verschiedene Flüssigkeiten getaucht, so giebt die Zeit, bis das Elektrometer einen bestimmten Ausschlag zeigt, ein Mafs für die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und man kann so z. B. die *Oel*sorten unterscheiden. In ähnlicher Weise kann die Vorrichtung zur Unterscheidung *seidener, wollener* und *baumwollener* Fäden verwandt werden.

E. Edlund (3) bespricht den *elektrischen Widerstand des Vacuums.* Er findet, dafs alle vorliegenden Beobachtungen beweisen, dafs der Widerstand eines verdünnten Gases selbst stets mit dem Drucke desselben abnimmt, bis letzterer nur noch einen unbedeutenden Bruchtheil eines Millimeters beträgt, dafs aber dabei der Uebergangswiderstand vom Gas auf die negative Elektrode beständig wächst. Er ist der Ansicht, dafs dieses Verhalten auch beim leeren Raum bestehen bleibt, dafs letzterer also als ein guter Leiter zu betrachten ist, und dafs die Unmöglichkeit für den elektrischen Strom, die Torricelli'sche Leere zu passiren, auf dem grofsen Widerstand an der negativen Elektrode beruhe.

A. Tribe (4) sowie A. Roiti (5) haben Versuche über

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 880 nach Bull. soc. Philom. [7] **5**, 100. — (2) Ann. Phys. Beibl. **5**, 525. — (3) Ann. chim. phys. [5] **24**, 199; Ann. Phys. [2] **15**, 514. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 320; Phil. Mag. [5] **11**, 446; Phil. Mag. [5] **12**, 299. — (5) Nuov. Cim. [3] **10**, 97.

die Ausbreitung, in der sich die Bestandtheile von *Elektrolyten* auf verschiedenartig zwischen den Elektroden aufgehängten Metallplatten absetzen, angestellt. Ersterer glaubt auf solche Weise die Gröfse der Affinität messen zu können, welche zur Trennung der Jonen erforderlich ist. G. Wiedemann (1) bemerkt dazu, dafs diese Erscheinungen nach den bekannten Gesetzen der Stromverzweigung und aus den Aenderungen der Concentration und Zusammensetzung der Lösung an der eingesenkten Platte sowie der Polarisation derselben erklärt werden könnten.

D. Tommasi (2) theilt Versuche über *Wasserzersetzung durch ein einziges Element* mit. Dieselbe findet im Allgemeinen statt, wenn die Anode aus einem oxydirbaren Metall besteht; auch mit Kohle (Graphit) gelingt der Versuch in manchen Fällen.

Berthelot (3) erklärt obige und eine Reihe anderer Versuche in einer Abhandlung *über die Grenzen der Elektrolyse* durch Aufstellung des Satzes, dafs immer dann die Elektrolyse beginnt, wenn der Wärmewerth der elektromotorischen Kraft den für die stattfindenden chemischen Umsetzungen (wobei auch die sogenannten secundären Reactionen mitzurechnen sind) erforderlichen Betrag erreicht. Polarisation der Elektroden bringt dabei aber Störungen hervor, die die Grenze unbestimmt machen.

D. Tommasi bestreitet (4) die Anwendbarkeit dieser Betrachtungen auf Seine Versuche, giebt sie jedoch in einer späteren Notiz bezüglich eines derselben (Kupfer-Anode, Platin-Kathode) zu.

F. Streintz (5) hat die *Wasserzersetzung an Platinelektroden durch Entladung von Leydener Flaschen*, wobei bekanntlich an beiden Elektroden Knallgas entsteht, näher untersucht. Er glaubt dieselbe als „Product einer Polarisation und einer sich

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 610, 888. — (2) Compt. rend. **92**, 638, 790. — (3) Compt. rend. **92**, 661, 757. — (4) Compt. rend. **92**, 792, 846. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 618; Ann. Phys. [2] **13**, 644; Chem. Centr. 1881, 307.

daran schliefsenden Dissociation des Wassers" auffassen zu können und hält die Annahme nicht für ungerechtfertigt, dafs diese Dissociation in einer durch den Entladungsstrom bewirkten Erwärmung der Elektroden ihren Grund habe. Dabei hat Derselbe die interessante Beobachtung gemacht, dafs eine Elektrode, welche von einem nur kurz dauernden galvanischen Strom durchflossen wurde, einer ungeladenen gegenüber ihr anfangs elektropositives Verhalten im Lauf der Zeit in das entgegengesetzte verwandelt. Er erklärt das durch die Annahme, dafs mit Wasserstoff bedecktes Platin sich positiv, dagegen Platin mit eingedrungenem (occludirtem) Wasserstoff negativ gegen das reine Metall verhalte.

Dehérain und Maquenne (1) haben Versuche angestellt über die Wirkung *elektrischer Ausströmungen* auf die Zerlegung von *Wasserdampf,* sowie auch umgekehrt auf seine Bildung aus Knallgas, entweder allein oder in Gegenwart von Stickstoff.

A. Longi (2) hat auf dem Zink einer Leclanché'schen Batterie abgesetzte rhombendodekaëdrische Krystalle beobachtet, die sich bei der Analyse als *Salmiak* erwiesen.

J. Kuschel (3) hat im Anschlufs an die Arbeit von F. Kohlrausch (4) die *Ueberführungszahlen der Jonen für Lithium- und Kohlensäureverbindungen* und einige andere Stoffe bestimmt. Mit Zuziehung der entsprechenden Beobachtungen Kohlrausch's finden sich für die Beweglichkeiten oder molekularen Leitungsvermögen der Jonen die Mittelwerthe :

Für	K	Na	Li	Cl	J	CO_3	OH
	49	31	21	—49	—50	—29	—140

und damit ergiebt sich die Zusammenstellung :

	Molekül. Leitungsvermögen		Ueberführungszahl des Anions	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
LiCl	70	70	0,70	0,70
LiJ	76	71	0,70	0,70
$^1/_2 K_2CO_3$	78	78	0,39	0,37
$^1/_2 Na_2CO_3$	55	60	0,50	0,48
KOH	198	189	0,74	0,74
NaOH	178	171	0,82	0,82
LiOH	150	161	0,86	0,87.

(1) Compt. rend. **93**, 895, 963, 1021. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 514. — (3) Ann. Phys. [2] **13**, 289. — (4) JB. f. 1879, 137.

Für die angeführten Körper kann demnach das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen als gültig betrachtet werden. Die Beweglichkeit von K und Na zeigt sich in den Carbonaten als dieselbe wie in den aus zwei einwerthigen Elementen bestehenden Elektrolyten. Li_2CO_3 und Li_2SO_4 scheinen durch besondere Verhältnisse beeinflufst.

N. A. Bunge (1) hat neue Untersuchungen *über die Elektrolyse der Ameisen- und der Mellithsäure* veröffentlicht. Bei Ameisensäure besteht das entwickelte Gas aus CO_2, O und H und zwar nimmt die relative Menge an CO_2 unter allen der Oxydation günstigen Bedingungen zu, so insbesondere bei Verminderung der Stromstärke, bei Steigerung der Temperatur und der Concentration, wie auch bei Vergröfserung der Oberfläche der Elektroden. Bei Mellithsäure entsteht nicht, wie man erwarten könnte, CO, sondern die Producte sind dieselben wie bei Ameisensäure. Das Verhältnifs von H und CO_2 ist dabei sehr wechselnd.

J. H. Gladstone und A. Tribe (2) beziehen auf eine *Elektrolyse durch Wärme* die Beobachtung, dafs sich auf Silberstreifen in geschmolzenem *Chlor-* oder *Jodsilber* Silberkrystalle, ebenso auf Kupferstreifen in geschmolzenem *Kupferchlorid* Kupferkrystalle absetzen. Den Grund finden Sie in elektrischen Strömen, die durch die verschiedene Temperatur der die Metalle berührenden Flüssigkeiten erzeugt werden.

G. Gore hat Seine Versuche über *den Einflufs galvanischer Ströme auf die Diffusion* (3) resp. *die Osmose* (4) sowie diejenigen über *das thermoëlektrische Verhalten wässeriger Lösungen* (5) fortgesetzt.

H. Helmholtz (6) berichtet über die auf Seine Veranlassung von A. König ausgeführten Versuche über *galvanische Polarisation des Quecksilbers* und knüpft daran einige Bemer-

(1) Chem. Centr. 1881, 104. — (2) Phil. Mag. [5] **11**, 508. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 250. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 253. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 244; vgl. JB. f. 1880, 175. — (6) Berl. Acad. Ber. 1881, 945; Helmholtz, wissenschaftliche Abhandl. **1**, 925.

kungen. Bei den Versuchen handelte es sich um Ermittelung der Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und der galvanischen Polarisation des Quecksilbers nach einer neuen Methode. Es wurde ein Quecksilbertropfen über die scharfe Kante eines kreisförmigen Glasrands von 9 mm Durchmesser soweit hervorgedrängt, dafs die Krümmung seiner Mitte ein Maximum erreichte. Aus dem durch das Ophthalmometer gemessenen Krümmungsradius konnte dann die Oberflächenspannung berechnet werden. Ueber dem Quecksilber befand sich eine Flüssigkeit (verschieden concentrirte Schwefelsäure, desgl. Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlornatrium, Zinksulfat, Merkuronitrat, Aetznatron), in welche zwei mit den Poldrähten einer Batterie verbundene Platinbleche tauchten. Mit einer Nebenschliefsung dieser Batterie wurde die Quecksilberkuppe verbunden und so ein Stromzweig hindurch geleitet, der die Polarisation bewirkte. Es zeigte sich nun, dafs von dem Zustande der stärksten noch verwendbaren Wasserstoffpolarisation bis zu einer mittleren Polarisation die Oberflächenspannung continuirlich zunahm und von diesem Maximum dann bis zu dem am weitesten nach der Sauerstoffseite hinliegenden Polarisationszustand wieder abnahm. Unter der Voraussetzung, dafs die wirksamen Kräfte conservative, die Zustandsänderungen also umkehrbar seien, leitet dann Helmholtz durch einige theoretische Entwicklungen die Folgerung ab, dafs bei der Maximalspannung der Oberfläche keine elektrische Doppelschicht auf derselben, keine Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Flüssigkeit vorhanden sei. Dieser Schlufs wurde noch durch andere Versuche bestätigt, bei denen die Quecksilberkuppe mit einer andern, in dem Elektrolyten in staubförmigem Strahl abtröpfelnden Quecksilbermasse leitend verbunden war. Da Quecksilber in Berührung mit einer elektrolytischen Flüssigkeit sich nur langsam (positiv) gegen dieselbe ladet (als Grund für diese Ladung wäre vielleicht nach einer von H. aufgestellten Hypothese der in der Flüssigkeit gelöste atmosphärische Sauerstoff zu betrachten), so kann eine rasch abtröpfelnde Masse keine Potentialdifferenz gegen die

Flüssigkeit besitzen; dem entsprechend ergab denn auch die Quecksilberkuppe in diesen Versuchen ziemlich genau die früher erhaltenen Maximalwerthe für die Oberflächenspannung, und die Einschaltung einer elektromotorisehen Kraft, gleichviel welcher Richtung, brachte immer eine Verminderung derselben hervor.

Warren de la Rue (1) veröffentlicht einen vor der Royal Society in London gehaltenen Vortrag über die *elektrische Entladung*, worin Er eine Menge theils bekannter, theils auch neuer Erscheinungen in glänzenden Experimenten vorgeführt hat. Alle diese bisher fast ausschliefslich durch Elektrisir- resp. Influenzmaschinen oder Inductionsapparate erzeugten Phänomene wurden hier lediglich durch eine galvanische Säule hervorgebracht. Diese Säule — wohl die mächtigste, die bis jetzt construirt worden ist — besteht im Ganzen aus 14400 *Chlorsilberelementen*, d. h. Elementen, bei welchen in eine $2^1/_2$ procentige Salmiaklösung ein Zinkstab und ein an einen Silberdraht befestigter Stab von Chlorsilber tauchen. Ueber manche Einzelheiten ist schon früher berichtet (2), andere sind von zu speciell physikalischem Interesse, um hier näher darauf einzugehen.

O. Lohse (3) berichtet über einige die *Glüherscheinungen an Metallelektroden innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre* betreffende Versuche. Die dabei angewandten Stoffe waren Magnesium, Zink, Eisen, Cadmium, Kupfer, Antimon, Wismuth, ein Gemisch aus neun Metallen, endlich Kohle.

Jamin (4) macht Mittheilung von einer Modification Seiner (5) *elektrischen Lampe*. Er setzt dieselbe in eine vollständig geschlossene Glaskugel. Nach Herstellung des elektrischen Bogens tritt eine chemische Wirkung zwischen der Luft und der Kohle in der Kugel ein, aus der schliefslich Stickstoff und Kohlenoxyd resultirt. Ist dieser Zustand erreicht, so hat zugleich der Lichtbogen eine durchaus feste Stellung angenommen und erleidet keine Veränderung mehr in seiner Intensität und seiner

(1) Ann. chim. phys. [5] **24**, 433. — (2) Vgl. JB. f. 1879, 135. — (3) Ann. Phys. [2] **12**, 109. — (4) Compt. rend. **92**, 237. - (5) JB. f. 1879, 1083.

Farbe (grünliches Blau). Der Verbrauch der Kohlen ist sehr herabgesetzt; während in freier Luft bei einem mittleren Strom in der Stunde etwa 16 cm verbraucht werden, erfordert die geschlossene Lampe nur etwa 2 mm.

E. Goldstein (1) entwickelt Seine (2) Ansichten über *die Entladung der Elektricität in verdünnten Gasen* etwas näher; danach ist dieselbe ein Procefs, der im freien Aether vor sich geht. Der eigentlichen Entladung geht eine Zustandsänderung („Spannung") des Aethers voraus, beide Vorgänge verbreiten sich von der Kathode nach der Anode hin. Das Leuchten der verdünnten Gase ist eine secundäre, durch die Aetherbewegung hervorgerufene Erscheinung. Das Vacuum wird als leitend (S. 98) betrachtet und der grofse Widerstand bei sehr starker Evacuation wesentlich an die Kathodenoberfläche verlegt, wofür auch einige Beobachtungsresultate angeführt werden.

J. Puluj (3) vertritt den Goldstein'schen Entwicklungen gegenüber Seine Ansicht, dafs die Entladung in verdünnten Gasen durch von der negativen Elektrode losgerissene Körpertheilchen vermittelt wird, welche mit negativer Elektricität geladen heftig fortgeschleudert werden und längs ihrer Bahn einen Theil ihrer Ladung an die Wandungen der Röhre abgeben, die dann in Schichtenform sich entladend die Elektricität zur Anode leiten. Derselbe fügt dann einige neuere Versuche über Phosphorescenz- und (radiometrische) Bewegungs-Erscheinungen in verdünnten Gasen hinzu.

D. E. Hughes (4) theilt Versuche mit, in welchen Er *molekulare elektromagnetische Induction* bei Tordiren eines Eisendrahts in einer Magnetisirungsspirale sowie *permanente Drehung der Moleküle* durch elektrische Ströme vermittelst Seiner elektromagnetischen Inductionswage nachweist.

E. H. Hall (5) giebt in einer Abhandlung über den *„Rotationalcoëfficient" in Nickel und Kobalt* eine Fortsetzung Seiner

(1) Ann. Phys. [2] **12**, 249. — (2) JB. f. 1880, 166 f. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 402, 696. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 525; **32**, 25. — (5) Phil. Mag. [5] **12**, 157.

früheren Untersuchungen (1). Bei Kobalt findet eine Verschiebung der Stromfäden durch eine senkrecht gegen ihre Richtung wirkende magnetische Kraft in demselben Sinne wie beim Eisen statt, dagegen verhält sich, wie in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten wiederholt bestätigt wird, das gleichfalls magnetische Nickel entgegengesetzt. Die Bestimmung der Gröfse der Verschiebung ergiebt, dafs dieselbe nicht, wie früher angenommen, bei gleicher Stromstärke mit der magnetischen Kraft in einem constanten Verhältnifs steht. Die Beziehung zwischen beiden wird graphisch durch eine Curve dargestellt. — Bezüglich der von Kerr (2) untersuchten optischen Wirkung unter dem Einflufs magnetischer Kräfte verhält sich dagegen das Nickel ebenso wie die anderen magnetischen Metalle, was nicht für einen einfachen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen zu sprechen scheint.

H. Helmholtz (3) berichtet über eine zur Vermeidung der aus den Aenderungen des Erdmagnetismus bei der Messung galvanischer Ströme entstehenden Störungen construirte *elektrodynamische Wage*. Bei derselben sind die Wagschalen durch zwei verticale Drahtspiralen ersetzt, die von zwei anderen festen Spiralen bei Durchleitung eines Stromes angezogen resp. abgestofsen werden.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

G. Trouvé (4) hat Untersuchungen über die *Fabrikation von Magneten* angestellt, indem Er eine grofse Anzahl Stahlstäbe verschiedener Herkunft magnetisirte, dann sie auf gleiche Weise härtete, von neuem magnetisirte und beidemale die Tragkraft bestimmte. Die Resultate sind : 1) Die Stahlsorten von

(1) JB. f. 1880, 173. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 168. — (3) Ann. Phys. [2] **14**, 52. — (4) Compt. rend. **93**, 311.

Allevard sind die besten für Magnete und 2) die Tragkräfte sollen sich nach der ersten und zweiten Magnetisirung zu einander verhalten wie n : n^2, so dafs, wenn sie das erstemal 2, 3, 4 waren, sie hernach 4, 9, 16 sind.

R. Pictet (1) hat eine vergleichende Untersuchung verschiedener *Stahlsorten* rücksichtlich ihrer *Magnetisirbarkeit* und der *zeitlichen Aenderungen ihrer magnetischen Kraft* vorgenommen. Aus sieben verschiedenen Stahlsorten wurden je drei hufeisenförmige Lamellen hergestellt, welche einzeln durch Streichen mit einem kräftigen Elektromagnet magnetisirt und dann zu sieben Magneten zusammengesetzt wurden. Dabei wurde auffallenderweise die Tragkraft sämmtlicher so construirter Magnete *gröfser* gefunden als die Summe der Tragkräfte der einzelnen Lamellen. Die ersten Striche entwickelten schon fast den höchsten Betrag des remanenten Magnetismus bei allen Magneten. Gegen weiteres Streichen verhielten sie sich verschieden, bei manchen wurde die Tragkraft vermehrt, bei anderen blieb sie gleich, bei manchen wurde sie sogar vermindert. Ein zu starker Gehalt an Kohle ist ungünstig; das beste Resultat gab, abgesehen von einer Sorte, deren Gehalt nicht angegeben ist, ein englischer Stahl mit $^7/_8$ Proc. Kohlengehalt. — Schliefslich wurden die Magnete durch Anker geschlossen sich selbst überlassen und wiederholt nach Verlauf mehrerer Monate auf ihre Tragkraft geprüft; dabei zeigten sich manche stärker, manche schwächer als vorher. Die Extreme sind eine Zunahme von 3650 auf 4275 g und eine Abnahme von 2500 auf 2209 g innerhalb zweier Jahre.

A. Wafsmuth (2) hat den Einflufs *hoher Temperaturen* auf die *Magnetisirbarkeit des Eisens* untersucht und eine Formel für denselben aufgestellt, die mit den Beobachtungen befriedigend übereinzustimmen scheint.

G. Poloni (3) hat die *Veränderung des permanenten Magnetismus mit der Temperatur* untersucht. Der gröfste Verlust

(1) Arch. ph. nat. [3] **6**, 113. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 332. — (3) Ann. Phys. Beibl. **5**, 802 nach Atti Acc. Linc. **5**, 262.

an Magnetismus findet zwischen 170 und 200° statt. Jeder Stofs bewirkt eine Verminderung, namentlich, wenn der Stab heifs ist. Nach wiederholten Erschütterungen und Erwärmungen erleidet der Stab keine dauernden Aenderungen. Die Vertheilung des Magnetismus bleibt auch bei einer Erhitzung über 180° ungeändert, wenn schon vor der Magnetisirung wiederholte Erwärmungen vorgenommen waren. Ist der Stab aber ohne diese Behandlung magnetisirt worden, so verschiebt sich bei der angegebenen Erhitzung die neutrale Linie stets gegen den Nordpol, so dafs sich der Südmagnetismus etwa über $^2/_3$ des Stabes ausbreitet.

C. Fromme (1) theilt eine schon 1875 in den Göttinger Nachrichten von Ihm veröffentlichte Notiz über das *Maximum des temporären Magnetismus beim weichen Eisen* mit. Danach beträgt das Maximalmoment der Volumeneinheit nicht, wie Stefan (2) nach der Rowland'schen graphischen Methode gefunden hatte, 14000 der Gaufs'schen Einheiten, sondern erheblich mehr. Die angewandten Stäbe gaben Werthe zwischen 17000 und 17500.

J. Haubner (3) kommt in einer Abhandlung über das *magnetische Verhalten des Eisens* zu einem ähnlichen Schlufs.

W. Metcalf (4) behandelt die Frage, ob der *Magnetismus* zur Bestimmung der *physikalischen Eigenschaften von Eisen und Stahl* benutzt werden kann. Er erwähnt dabei auch die Untersuchung von Fehlern in denselben durch die Ablenkung der Magnetnadel.

H. Becquerel (5) berichtet über die eigenthümlichen *magnetischen Eigenschaften eines Nickeleisens* (34 Proc. Nickel) aus Santa Catarina in Brasilien, wahrscheinlich meteorischen Ursprungs. Dasselbe besitzt nach dem Glühen einen etwa 19 bis 26 mal so starken Magnetismus als im natürlichen Zustand. Becquerel findet den Grund hierfür in dem Nickelgehalt und

(1) Ann. Phys. [2] **13**, 695. — (2) Siehe die JB. f. 1874, 144 erwähnte Abhandlung. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 771. — (4) Ann. Phys. Beibl. **6**, 895. — (5) Compt. rend. **93**, 794

hat Er eine analoge Eigenschaft bei galvanisch auf einem Platindraht niedergeschlagenem *Nickel* nachweisen können, während Eisen nichts derartiges zeigte.

Gaiffe (1) hat bei reinem elektrolytisch abgeschiedenen *Nickel* und *Kobalt* eine verhältnifsmäfsig grofse *Coërcitivkraft* gefunden. Bei einigen Stücken Kobalt hat sich dieselbe innerhalb zweier Jahre beträchtlich vergröfsert, was vielleicht mit einem anfänglichen Wasserstoffgehalt zusammenhängt.

J. Schuhmeister (2) hat eine Bestimmung *magnetischer* und *diamagnetischer Constanten* einiger *Flüssigkeiten* und *Gase* in absolutem Mafse unter Zugrundelegung von Stefan entwickelter Formeln ausgeführt. Die für die Magnetisirungsfunktion (k) erhaltenen Werthe sind mit 10^6 multiplicirt die folgenden :

	I.	II.	III.
Eisenchloridlösung	30,48	30,87	
Wasser	— 0,553	— 0,453	— 0,436
Alkohol	— 0,451	— 0,416	— 0,376
Schwefelkohlenstoff	— 0,462	— 0,392	— 0,368
Aether	— 0,397	— 0,290	
Sauerstoff a . .	{ 0,046 0,056	0,059 0,0667	0,1222 0,1285
Sauerstoff b . .	{ 0,117 0,103	0,181 0,177	
Stickoxyd . . .	{ 0,0278 0,0232	0,0377 0,0380	0,0496 0,0437.

Die magnetisirenden Kräfte wuchsen von I zu II und III folgendermafsen : bei Eisenchlorid 271,1; 626,7; bei den diamagnetischen Flüssigkeiten 615,2; 1308,0; 2526,8; bei Sauerstoff 668,3; 1418,4; 2721,8. Die Magnetisirungsfunction ist also auch bei diesen Substanzen wie beim Eisen abhängig von den magnetisirenden Kräften. — Ein sehr merkwürdiger Unterschied besteht zwischen dem mit a und dem mit b bezeichneten Sauerstoff, der erstere ist aus Kaliumchlorat erzeugt, der letztere durch Elektrolyse gewonnen und enthielt daher *Ozon*. Da aber

(1) Compt. rend. **93**, 461. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 45.

selbst im günstigsten Fall der Ozongehalt nur wenige Procente betragen konnte, so würde aus den Beobachtungen ein sehr viel gröfserer Werth des k für Ozon als für Sauerstoff folgen.

H. Becquerel (1) hat kurze Zeit nach Schuhmeister bezüglich des *Ozons* dieselbe eben besprochene Beobachtung veröffentlicht.

Ira Remsen (2) hat eigenthümliche Modificationen des *chemischen Verhaltens von Eisen in einem Magnetfeld* beobachtet. Flache Kästen aus Eisenplatten, am besten von elektrotypischem Eisen, wurden mit Kupfervitriollösung gefüllt auf die Pole eines Magnets von 25 kg Tragkraft gesetzt. Es wurden dann die Begrenzungslinien der Pole in dem Kupferabsatz ganz scharf erkennbar, indem dieser daselbst dünner war oder ganz fehlte. Die Pole selbst waren dicker mit Kupfer belegt und zwischen ihnen erschienen Parallellinien, die sich beiderseits um sie umbogen, den Linien gleichen Potentials entsprechend. Ein einzelner Pol wurde von Kreislinien umgeben.

Optisch-chemische Untersuchungen.

J. Young und G. Forbes (3) haben nach einer ganz ähnlichen Methode wie Fizeau und später Cornu die *Geschwindigkeit weifsen* und *farbigen Lichtes* bestimmt. Sie finden als Mittelwerth für das Vacuum 301382 km. Sie leiten ferner aus ihren Beobachtungen für Blau eine um 1,8 Proc. gröfsere Geschwindigkeit in Luft ab, als für Roth. Das würde bei Annahme gleicher Geschwindigkeit im leeren Raum eine anomale Dispersion für Luft bedeuten.

W. E. Ayrton und J. Perry (4) haben den *Brechungsindex für Ebonit* bestimmt, indem Sie intermittirendes Kalklicht

(1) Compt. rend. **92**, 348. — (2) Am. Chem. J. **3**, 157; Ann. Phys. Beibl. **5**, 684. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 247; Chem. News **43**, 249. — (4) Phil. Mag. [5] **12**, 196.

auf ein Prisma dieser Substanz fallen liefsen, die durchgegangenen Strahlen mit einer Selenzelle, die mit einem Bell'schen Telephon verbunden war, auffingen und die Stelle bestimmten, wo das Telephon am deutlichsten tönte. Sie fanden so den Werth 1,7. Durch Bestimmung des Polarisationswinkels wurde gefunden 1,611. Dieselben bemerkten bei diesen Versuchen, dafs auch sichtbare rothe Strahlen durchgingen, bestimmten deren Ablenkung und fanden so für den am wenigsten gebrochenen Theil den Brechungsindex 1,66.

P. P. Bedson und W. C. Williams (1) haben zur Prüfung des Satzes, dafs das spec. Brechungsvermögen $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ eines Körpers im festen und gelösten Zustand und in verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe sei, Beobachtungen an *Phenol*, *Kochsalz*, *Borax*, *Borsäure* und *metaphosphors. Natrium* angestellt und finden jenen Satz dadurch bestätigt, doch kommen nicht unerhebliche Differenzen vor.

E. Forster (2) hat das *spec. Brechungsvermögen verschiedener Salze* aus dem ihrer Lösung berechnet. Er findet für Natriumlicht bei

Bromnatrium	0,2101	Chlorbaryum	0,1797
Glaubersalz	0,1698	Alaun (wasserfrei) . .	0,1809
Natriumnitrat	0,2208	Kaliumdichromat . . .	0,2722
Borax . . .	0,1663	Bleinitrat	0,1566
Bittersalz . .	0,2102	Silbernitrat	0,1582.

Die Temperatur war bei den Beobachtungen 23 bis 25°.

B. C. Damien (3) hat die *brechende Kraft mehrerer Flüssigkeiten* bestimmt, indem Er bei verschiedenen genau gemessenen Temperaturen ihre Dichte und die Brechungsexponenten für die Wasserstofflinien H_α, H_β und H_γ mafs. Es sind diese Gröfsen angegeben bei wasserfreier Essigsäure für 9, flüssigen Phosphor für 7, festem Phosphor für 3, Calciumnitrat für 8 und Natriumhyposulfit für 9 verschiedene Temperaturen; wir geben die Grenzwerthe :

(1) Ber. 1881, 2549. — (2) Ann. Phys. Beibl. **5**, 656. — (3) Ann. Phys. Beibl. **5**, 579 nach d. Dissert. Paris 1881 u. Ann. de l'éc. norm. [2] **10**, 233.

	t	D	H_α	H_γ
Wasserfreie Essigsäure	8,6	1,0637	1,37539	1,38647
	32,0	1,0363	1,36427	1,37357
Flüssiger Phosphor	29,2	1,7692	2,06032	2,16298
	55,3	1,7454	2,03754	2,14012
Fester Phosphor	29,2	1,8244	2,09300	2,19885
	37,5	1,8191	2,08873	2,19462
Calciumnitrat	12,3	1,7621	1,46486	1,48341
	53,2	1,7252	1,45201	1,46813
Natriumhyposulfit	17,2	1,6835	1,47737	1,48732
	59,8	1,6019	1,46645	1,47474

Die brechende Kraft $\left(m = \frac{A-1}{D}\right.$, worin A die erste Constante der Cauchy'schen Formel ist$\left.\right)$ bestimmt Damien aus den Beobachtungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und findet

für wasserfreie Essigsäure m = 0,344950 (1 — 0,0000894 t)
„ Calciumnitrat . . . m = 0,255232 (1 — 0,0000865 t)
„ Natriumhyposulfit . . m = 0,287614 (1 — 0,0000259 t).

Für Mischungen von *Glycerin* und Wasser und Lösungen von *Jodkalium* in Wasser sowie in einem Gemenge von Jodkalium und *Alkohol* wurde auch eine Reihe von Messungen angestellt, die die bekannte Gleichung : $\frac{A-1}{D} = p\frac{a-1}{d} + (1-p)\frac{a'-1}{d'}$ bestätigten, wo p den Salzgehalt, a, d und a', d' die für Salz und Lösungsmittel geltenden Gröfsen A und D bedeuten. Im Uebrigen mufs auf das Original verwiesen werden.

J. H. Long (1) veröffentlicht Bestimmungen der *Brechungsindices* einer Reihe *zusammengesetzter Aether*. Diese sind : *Methylformiat*, *Propylformiat*, *Isobutylformiat*, *Methylpropionat*, *Aethylpropionat*, *Propylpropionat*, *Isobutylpropionat*, *Amylpro-*

(1) Sill. Am. J. [3] **21**, 279; Ann. Phys. Beibl. **5**, 576.

pionat, Isobutylbutyrat, Amylbutyrat, Methylisobutyrat, Aethylisobutyrat, Propylisobutyrat, Isobutylisobutyrat, Isobutylvalerat, Propylvalerat, Amylisobutyrat. Bezüglich der Werthe derselben, die für 5 bis 8 zwischen 15 und 25° liegende verschiedene Temperaturen angegeben und denen jedesmal das specifische und das molekulare Brechungsvermögen hinzugefügt sind, mufs auf die Originalabhandlung oder den unten citirten Auszug verwiesen werden. Ordnet man die Stoffe in eine homologe Reihe, so nimmt für jedes CH_2 das moleculare Brechungsvermögen im Mittel um 7,69 zu.

J. H. Gladstone (1) giebt nach eigenen und fremden [namentlich Brühl's (2)] Bestimmungen die *Refractionsäquivalente* $\left(P \frac{\mu_A - 1}{d}\right)$ für *Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff* und *Stickstoff* an. Dieselben können verschiedene Werthe für die einzelnen Elemente haben, je nach der Art, wie diese mit den übrigen Bestandtheilen eines Körpers verbunden sind. So ergeben sich für Kohlenstoff drei Refractionsäquivalente : 5,0, 6,0 (oder 6,1) und ungefähr 8,8, das erste, wenn keine oder eine oder zwei der Valenzen, das zweite wenn drei, das dritte wenn alle vier Valenzen durch andere Kohlenstoffatome gesättigt sind. Für Wasserstoff ergiebt sich immer der Werth 1,3; für Sauerstoff 3,35 und 2,76; für Stickstoff ungefähr 4,1 und 5,1. Gladstone hebt aber mehrfach selbst hervor, dafs die erhaltenen Zahlen nicht immer genau stimmen und verspricht weitere Mittheilungen.

J. H. Gladstone (3) bemerkt in einer Abhandlung über die *spec. Refraction und Dispersion in isomeren Körpern,* dafs die erstere sich in solchen Körpern als gleich oder als verschieden ergeben könne; sie sei gleich gefunden trotz Verschiedenheiten in anderen optischen Eigenschaften, im Molekulargewicht oder in chemischen Eigenschaften. Gladstone giebt folgende grofsentheils noch unveröffentlichte Beispiele, worin

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 327. — (2) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180. — (3) Phil. Mag. [5] **11**, 54.

das Brechungsvermögen auf die Linie A bezogen und unter spec. Dispersion der Ausdruck $\frac{\mu_H - \mu_A}{d}$ verstanden ist.

Verschiedenheiten optischer Eigenschaften :

	Spec. Refraction	Spec. Dispersion
Weinsäure	0,3020	0,0131
Traubensäure	0,3036	0,0143
Carvol aus Kümmel . .	0,5126	0,0362
" " Dill . . .	0,5115	0,0348
Menthol	0,5100	0,0331.

Verschiedenheiten im Molekulargewicht :

Terpene $C_{10}H_{16}$	0,5370	0,0302
Citrene $C_{10}H_{16}$	0,5475	0,0336
Cedrene $C_{15}H_{24}$	0,5392	0,0307
Colophene $C_{20}H_{32}$	0,5413	0,0329.

Verschiedenheiten in chemischen Eigenschaften :

Propyljodid C_3H_7J . . .	0,2844	0,0216
Isopropyljodid " . . .	0,2883	—
Kresol aus Thymol C_7H_8O	0,5116	0,0454
m-Kresol "	0,5091	0,0452
Benzylalkohol "	0,5069	0,0415
Nitrobenzoësäure (α) $C_7H_5(NO_2)O_2$.	0,3994	—
" (β) " .	0,4004	—
Benzylbutyrat $C_{11}H_{14}O_2$.	0,4777	0,0332
Benzylisobutyrat " .	0,4805	0,0331
Monochlortoluol C_7H_7Cl .	0,4807	0,0409
Benzylchlorid	0,4836	0,0409
Anilin	0,550	0,0635
Picolin (v. Williams) .	0,513	0,0448
" (v. Thorpe) . .	0,522	0,0431
Aceton C_3H_6O . .	0,4420	0,0207
Butyläther $C_8H_{18}O_2$ . .	0,4402	0,0191
Allylalkohol C_3H_6O . .	0,4734	0,0275
Carvol $C_{10}H_{14}O$	0,5122	0,0355
Thymol "	0,5206	—

	Spec. Refraction	Spec. Dispersion
Nitranilin (α) $C_6H_6(NO_2)N$	0,469	—
„ (β) „	0,546	—
Kresylacetat $C_9H_{10}O_2$ . .	0,4677	0,0348
Benzylacetat „ . .	0,4945	0,0394
Phenyläthylacetat $C_{10}H_{12}O_2$	0,4776	—
Hydrocinnamenacetat „	0,5183	0,0382.

Bezüglich der *Dispersion* bemerkt Gladstone, dafs bei d Verbindungen, wo der Kohlenstoff die Brechung aufsergewöhnli stark beeinflufst (doppelte Bindung), auch die Dispersion b sonders grofs sei; und glaubt ferner schliefsen zu können, d *isomere Körper*, die für die Linie A dieselbe oder nahe diese spec. Refraction besitzen, sich ebenso für die Linie H verhalt

J. W. Brühl (1) findet durch Vergleichung der *Me acryl-* und *Crotonsäure* sowie durch die von J. H. Gladstone ausgeführten Messungen an *Citracon-* und *Mesaconsäureäth* die von Ihm (3) aufgestellten Sätze über die Gleichheit *Molekularrefraction isomerer Körper* sowie über den Einfl der doppelten Bindung des Kohlenstoffs bestätigt.

J. Kannonikow (4) findet das von Brühl aufgestel Gesetz (5), dafs das *molekulare Brechungsvermögen* von Verb dungen mit Kohlenstoffdoppelbindungen immer um circa zv Einheiten für jede Doppelbindung gröfser ist, als sich aus d Summe der Molekularrefractionen der Atome berechnet, au durch Untersuchung ungesättigter Alkohole der Reihen C_nH_{2n-1}C und $C_nH_{2n-3}OH$ bestätigt. Die untersuchten Körper sin *Allyldimethylcarbinol*, *Allyldiäthylcarbinol*, *Allylmethylprop carbinol*, *Allyldipropylcarbinol*, *Diallylcarbinol*, *Diallylmeth carbinol*, *Diallylpropylcarbinol*. Aus der optischen Unt suchung schliefst sodann Kannonikow, dafs im *Ment campher* ($C_{10}H_{20}O$) und im Hydrat des *Cajeputöls* ($C_{10}H_{18}$ keine Doppelbindung vorkomme, sowie dafs sich die Kohl wasserstoffe $C_{10}H_{16}$ verschieden verhalten, das linksdrehen

(1) Ber. 1881, 2735 u. 2797. — (2) Ber. 1881, 2544. — (3) JB. f. 18 154; f. 1880, 180. — (4) Ber. 1881, 1697 (Ausz.). — (5) JB. f. 1879, 1 f. 1880, 180.

Terpen des französischen Terpentinöls, das *Carven* und das *Thymen* nur eine, das *Isoterpen* aber zwei Doppelbindungen besitzen.

J. W. Brühl (1) macht in Fortsetzung Seiner (2) physikalisch-chemischen Untersuchungen auf einen bemerkenswerthen Parallelismus *der optischen und thermischen Eigenschaften flüssiger Kohlenstoffverbindungen* aufmerksam. Molekulares Lichtbrechungsvermögen und Verbrennungswärme werden verkleinert sowohl durch Oxydation als auch durch Halogenisation und zwar mehr durch Brom als durch Chlor und noch mehr durch Jod. In homologen Reihen nehmen beide Gröfsen mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu; bei isomeren Körpern gleichen Sättigungsgrads bleiben sie unverändert; bei polymeren Verbindungen nehmen sie ab mit wachsendem Molekulargewicht. Doppelte Bindung der Atome vermehrt beide Gröfsen. Daraus schliefst Brühl, dafs die sogenannte *Doppelbindung* keine innigere Vereinigung, sondern vielmehr eine Lockerung des Zusammenhangs darstellt.

H. Schröder (3) bringt die *Molekularrefraction* mit Seiner (4) Theorie der *Volumconstitution* in Zusammenhang. Er findet, dafs die Atomrefraction der Elemente C, H, O kein constanter, sondern ein in engen Grenzen mit der Natur der Verbindungen veränderlicher, in allen Gruppen mit dem Atomgewicht wachsender Werth ist, der aber in jeder einzelnen Verbindung bei einwerthiger Verkettung *dieselbe* Gröfse — eine „Refractionsstere" — hat. Das zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom des Carbonyls CO trägt jedoch zwei Refractionssteren bei. Bei gesättigten Verbindungen werden so die Formeln für die Refractionsconstitution dieselben wie für die Volumconstitution, bei den ungesättigten dagegen ergeben sich Verschiedenheiten.

A. Schuster (5) discutirt in einem Aufsatz über die

(1) Ber. 1881, 2533; Chemikerzeit. 1881, 768. — (2) JB. f. 1880, 6, 180. — (3) Ber. 1881, 2513. — (4) JB. f. 1874, 10; f. 1876, 19; f. 1877, 40 ff.; f. 1878, 26; f. 1879, 31; f. 1880, 22; dieser JB. S. 32. — Phil. Mag. [5] **12**, 261.

dynamische Theorie der Strahlung die Frage, ob die Strahlung eines Körpers, wie allgemein angenommen, durch seine Temperatur vollständig bestimmt sei, oder ob die Temperatur der Umgebung dabei in Betracht zu ziehen sei, und kommt zu einer Bejaung der letzteren Alternative.

A. Schuller (1) findet die Vermuthung, daſs das *Leuchten des Ozons* von seiner Zersetzung, nicht der Bildung herrühre, durch folgenden Versuch bestätigt : Wenn ozonisirte Luft durch eine Glasröhre geleitet wird, welche von einer fast rothglühenden Eisenröhre umgeben ist, so leuchtet die Röhre, und zwar um so stärker, je mehr Ozon in der Luft ist; nicht ozonisirte Luft zeigt keine Spur von Licht.

J. Chappuis (2) berichtet über einige Versuche, die zu beweisen scheinen, daſs das *Leuchten des Phosphors* von der Gegenwart von *Ozon* abhängt.

J. Violle (3) hat Seine frühere (4) Untersuchung über *die Intensität des von glühendem Platin ausgesandten Lichtes* fortgesetzt und Intensitätsbestimmungen bei den Temperaturen 775°, 954° (Schmelzpunkt des Silbers), 1045° (Schmelzpunkt des Golds), 1500° (Schmelzpunkt des Palladiums), 1775° (Schmelzpunkt des Platins) ausgeführt, wobei eine Carcel'sche Lampe, die 42 g Oel in der Stunde verbrauchte, zur Vergleichung diente. Die Resultate waren folgende :

Temperatur	$\lambda = 656$ C	$\lambda = 589,2$ D	$\lambda = 535$ (E = 527)	$\lambda = 482$ (F = 486)
775°	0,00300	0,00060	0,00030	—
954	0,01544	0,01105	0,00715 (?)	—
1045	0,0505	0,0402	0,0265	0,0162
1500	2,371	2,417	2,198	1,894
1775	7,829	8,932	9,759	12,16

Als der Gesammtheit der Beobachtungen mit Einschluſs derer von Dulong und Petit am besten entsprechend giebt Violle

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 666. — (2) Bull. soc. chim. [2] **35**, 419. — (3) Compt. rend. **92**, 866, 1204. — (4) JB. f. 1879, 158.

für den Zusammenhang der Intensität (I) der Strahlung mit der Temperatur die Formel $I = mTb^{T^2}a^T$, worin $b = 0{,}9999938$, $a = 1{,}03550 - 13\,\lambda$ (λ = Wellenlänge in Millimetern), m einen constanten Coëfficienten und T die absolute Temperatur bedeutet.

R. Blochmann (1) und K. Heumann (2) discutiren die Ursache des *Nichtleuchtens der* Bunsen'schen *Flamme* und ihres Leuchtendwerdens durch Erwärmung der Brennerröhre.

A. Crova (3) hat weitere Versuche (4) bezüglich der *optischen Messung hoher Temperaturen* angestellt.

W. Dietrich (5) behandelt in einer Schrift über *die Anwendung des* Vierordt'schen (6) *Doppelspalts in der Spectralanalyse* die Frage, unter welchen Bedingungen die Helligkeit des Spectrums der Spaltweite proportional gesetzt werden darf, und wie grofs etwa die Fehler in der Praxis werden können. Er findet, dafs die Vierordt'sche Methode mit symmetrischer Spaltänderung genau ist für jede Spaltweite und jede Ocularblendungsbreite, wenn die Intensitätscurven des Absorptions- und Normalspectrums innerhalb einer Spaltbildbreite als geradlinig betrachtet werden können. Die Fehler in anderen Fällen können durch Verengerung des Spaltes vermindert werden.

A. Crova (7) behandelt einige die Theorie der *Spectrophotometer* betreffende Punkte, nämlich die Erzeugung eines reinen Spectrums, die cylindrische Aberration der Prismen und den Einflufs der durch die Reflexionsprismen erzeugten elliptischen Polarisation.

J. W. Draper (8) berichtet über meist ältere und einige neuere Versuche bezüglich der *„Phosphorographie" des Sonnenspectrums und die Linien im Ultraroth.* Die Einzelheiten einer „Phosphorographie" treten deutlicher auf einer photographischen Copie derselben hervor, als auf dem Original selbst, und zur

(1) Ann. Chem. **207**, 167; Ber. 1881, 1925; vgl. die JB. f. 1873, 1101 angeführte Abhandlung sowie JB. f. 1874, 1194. — (2) Ber. 1881, 1250, 2210; vgl. JB. f. 1876, 14. — (3) Compt. rend. **92**, 707. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 199. — (5) Ann. Phys. Beibl. **5**, 438. — (6) JB. f. 1878, 176. — (7) Ann. chim. phys. [5] **22**, 513. — (8) Sill. Am. J. [3] **21**, 171; Phil. Mag. [5] **11**, 157.

Herstellung davon sind die jetzt im Handel vorkommend äufserst empfindlichen Gelatineplatten sehr brauchbar.

G. D. Liveing und Dewar (1) haben Ihre Unter chungen über die *Umkehrung von Spectrallinien* fortgesetzt (Wenn zu *Eisen* in dem Schmelztiegel, durch den der Lichtbog einer Siemens'schen Maschine geht, von Zeit zu Zeit Magı sium zugegeben wird, so erscheinen die meisten seiner ultrav letten Linien umgekehrt. Führt man einen Eisendraht du einen durchbohrten Pol ein, so bekommt man die Umkehru der höchsten Gruppe (2492 bis 2480), aber in Form brei Banden. Stellt man die Pole vertical und leitet eventuell du eine Durchbohrung der oberen Kohle Wasserstoff zu, so erh man eine viel gröfsere Zahl umgekehrter Linien; Liveing u Dewar zählen 133 auf, doch sind das durchaus nicht imn die stärksten Linien. Wird die Durchbohrung der unteren Ko mit *Titancyanid* gefüllt, so erhält man namentlich im Grün u Blau Verbreiterung und Umkehrung vieler Titanlinien, Livei und Dewar führen 31 an. Bei Chromoxyd oder Ammoniu dichromat mufs ein Wasserstoffstrom eingeleitet werden, Umkehrungen zu erhalten. Die beiden Aluminiumlinien be werden häufig umgekehrt, wenn man ein Stück des Metalls den Schmelztiegel wirft. — Weiter berichten Liveing u Dewar, dafs es gelungen sei, eine Umkehrung des *Cyansp trums* zu erhalten. Sie füllten zu dem Ende einen Schmelztie von Magnesia mit Titancyanid und liefsen den Lichtbogen ei Siemens'schen Maschine hindurchgehen. Sie erhielten so Umkehrung vollkommen bei den fünf Banden bei L, bei zwei starken Banden bei N und weniger vollständig bei sechs etwa mit der Wellenlänge 4215 beginnenden Band Keine andere Verbindung gab solche Resultate, nahe komme allein Ammoniumborat.

Ch. Fievez (3) hat bei dem Spectrum des *Magnesiu*

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 402; **33**, 3; Chem. News **44**, 2 Ann. chim. phys. [5] **23**, 571. — (2) JB. f. 1878, 182; f. 1879, 167. (3) Ann. chim. phys. [5] **23**, 366.

die Bedingungen des *Verschwindens einzelner Spectrallinien* untersucht, indem Er die Dispersion, die Intensität und Art der Erzeugung des Lichts variirte und die Linien theils für sich, theils projicirt auf ein verschieden intensives Sonnenspectrum beobachtete. Er schliefst aus den Versuchen, dafs die ungleiche Umkehrung der Magnesiumlinien nicht auf eine Dissociation des Metalls in der Sonnenatmosphäre deute.

G. D. Liveing und Dewar (1) haben die von Lockyer (2) angenommenen *Coïncidenzen der Spectrallinien verschiedener Elemente* näher geprüft und sich fast überall überzeugt, dafs die betreffenden Linien verschieden sind, nur in wenigen Fällen konnten Sie das nicht feststellen; in diesen kann entweder die angewandte Dispersion zu gering gewesen sein, oder auch vielleicht ein zufälliges Zusammenfallen zweier Linien stattfinden.

Ch. Fievez (3) zeigt, dafs die *Verbreiterung der Wasserstofflinien* nicht von der Vermehrung des Drucks abhängt, indem dieselbe durch blofse Einschaltung eines Condensators bei einer Röhre, die sonst scharfe Linien zeigt, hervorgebracht werden kann. Aufserdem zeigt die Röhre bei Längsdurchsicht in der dem capillaren Theil entsprechenden Region des Spectrums die Linien C und F verbreitert, während dieselben in der dem breiten Theil entsprechenden Gegend schmal und scharf erscheinen.

A. Paalzow und H. W. Vogel (4) theilen eine Beobachtung über das *Sauerstoffspectrum* mit. Eine U-förmige Glasröhre, zum Theil mit concentrirter Schwefelsäure, in welche eingeschmolzene Platinelektroden tauchten, gefüllt, endigte nach oben in zwei Spectralröhren, welche ihrerseits durch zwei Gefäfse mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden waren. Wurde nun längere Zeit ein Strom durchgeleitet und ausgepumpt, so trat schliefslich ein reines Sauerstoffspectrum, aber von sehr geringer Intensität auf. Wurde aber dem Sauerstoff durch Umkehrung des Stroms eine Spur Wasserstoff bei-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 225. — (2) JB. f. 1879, 161. — (3) Compt. rend. **92**, 521. — (4) Ann. Phys. [2] **13**, 336.

gemischt, so vergröfserte sich die Intensität sowohl der Sa stoff- als der Wasserstoff-Linien plötzlich sehr bedeutend. den beobachteten Linien werden für folgende die Wellenlän angegeben, wobei zu bemerken ist, dafs von den Linien negativen Pols nur die intensivsten aufgenommen sind und an diesem auch die des positiven Lichts, nur viel weniger tensiv, auftreten :

Pos. Pol	Negat. Pol	Pos. Pol	Negat. Pol
645	—	—	528 bis 522 Ba
—	635 Banden	500	—
615	615 „	497	464 Banden
603	600 bis 595 Banden	—	458 „
593	—	—	441 „
—	591 bis 582 „	436	436 „
—	562 bis 550 „	—	434 „
543	543	—	432 „
532	532	—	418 „
		—	407 „

Ausführlichere Mittheilung wird in Aussicht gestellt.

B. Hasselberg (1) hat ein früher von Wüllner (2 einer Wasserstoffröhre gefundenes und als ein zweites Lin spectrum des *Wasserstoffs* erklärtes Spectrum beobachtet durch genaue Vergleichung als dem *Schwefel* angehörig erka damit eine Angabe von Angström (3) bestätigend. Wüll hat übrigens neuerdings selbst Seine frühere Deutung zur genommen. (Vergleiche unten S. 125.)

O. W. Huntington (4) beschreibt das *Spectrum Arsens* und giebt eine Abbildung desselben. Bezüglich der perimentellen Anordnung, bei der es gelang, dasselbe zu erhal mufs auf das Original verwiesen werden. Er giebt für Hauptlinien folgende Wellenlängen an :

6023	**5653**	5230	**4623**
6013	**5563**	5195	**4593**
5853	**5498**	5163	4493
5833	[**5340**]	**5103**	4463
5813	5323	5013	4313
5743	5245	4941.	

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **27**, 97. — (2) JB. f. 1868, 125; f. 179. — (3) JB. f. 1871, 160, 162. — (4) Sill. Am. J. [3] **22**, 214.

Die fettgedruckten sind die hellsten Linien, die in Klammern gesetzte kommt dem Thallium zu, das wohl als Verunreinigung im Arsen vorhanden war.

W. de W. Abney (1) theilt mit, dafs das *Natrium* im Ultraroth ein Linienpaar von der ungefähren Wellenlänge 8187 und 8199 besitze, dem in dem Sonnenspectrum keine dunkeln Linien zu entsprechen schienen. Er fügt hinzu, ihre Intensität sei etwa 3, wenn D zu 10 angenommen wird. *Calcium* hat zwei sehr schwache Linien, zwischen 8500 und 8600, deren Wellenlänge noch nicht genauer bestimmt ist. Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Magnesium und Kalium haben bisher negative Resultate gegeben.

W. Dietrich (2) bestimmt unter der Voraussetzung, dafs zwei Lichtarten von sehr wenig verschiedener Wellenlänge gleiche Intensität haben, wenn sie dem Auge gleich erscheinen, und dafs sie von den Medien des Apparats, die sie durchlaufen, gleiche Absorption erleiden (letztere Bedingung erwähnt Er allerdings nicht), das *Intensitätsverhältnifs der beiden Na-Linien* D_α und D_β. Er findet als Mittel aus zwölf Versuchen, wobei Kochsalz in einer Bunsen'schen Gasflamme verdampft wurde, $\frac{D\beta}{D\alpha} = 1{,}60$. Die wechselnde Dampfmenge in der Flamme verursachte keinen bemerkbaren Unterschied.

G. D. Liveing und J. Dewar (3) haben Ihre früheren (4) Untersuchungen über *das Spectrum des Magnesiums* fortgesetzt und auf andere Theile desselben und veränderte Umstände ausgedehnt. Sie beschreiben ausführlich die verschiedene Beschaffenheit desselben, je nachdem es durch die Flamme brennenden Magnesiums, oder durch den Lichtbogen einer galvanischen Batterie oder Siemens'schen Maschine, oder durch den Inductionsfunken erzeugt wird. Sie kommen auch auf das cannelirte Spectrum zurück, das Magnesium in Gegenwart von Wasserstoff liefert. Durch Zeichnungen wird die Beschreibung erläutert.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 443. — (2) Ann. Phys. [2] **12**, 519. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 189; Chem. News **43**, 261, 271. — (4) JB. f. 1880, 208.

A. Schuster (1) hat die Spectra von *Magnesium, Natrium Kupfer, Baryum, Eisen* mit Hülfe der Wahrscheinlichkeits-rechnuug darauf hin untersucht, ob *harmonische Verhältnisse* die sich *zwischen den Wellenlängen der verschiedenen Linien* zeigen, gesetzmäſsiger oder zufälliger Natur seien. Er kommt zu dem Schluſs, daſs wahrscheinlich ein complicirteres Gesetz besteht, welches sich nur in einzelnen Fällen in das der harmonischen Beziehungen verwandelt.

J. N. Lockyer (2) hat das *Eisenspectrum* und besonders den Theil zwischen den Fraunhoferschen Linien D und F genau untersucht und seine Erscheinungsweise im Voltaischen Bogen dem Inductionsapparat und den verschiedenen Gebilden der Sonnenoberfläche verglichen. Er hat sehr wesentliche Unterschiede gefunden, die Ihn zu dem Schluſs führen, daſs das Eisen kein einfacher Körper sei und daſs es nicht als solches in der Sonne vorkomme, sondern nur seine Bestandtheile daselbst und zwar in verschiedenen Höhen der Atmosphäre vorhanden seien Die Gründe, auf welche sich diese Ansicht hauptsächlich stützt sind die folgenden : nur ein Theil der Eisenlinien erscheint im Licht der Sonnenflecken verbreitert; die Eisenlinien des Protuberanzenspectrums fehlen sämmtlich in dem der Flecken und umgekehrt; die ersteren sind im Allgemeinen die, welche auch bei Anwendung einer sehr kräftigen Inductionsmaschine am hellsten werden, und diese Linien treten auch in den Spectren anderer Substanzen auſser dem Eisen auf; endlich erscheint bei den Sonnenflecken ein Theil der Linien verzerrt und zeigt damit Bewegung an, während andere unverändert bleiben, der sie aussendende Körper also in Ruhe ist. Bezüglich dieses letzteren Umstands werden einige Beobachtungen mitgetheilt.

C. E. Wesendonck (3) macht eine Mittheilung über *Spectra der Kohlenstoffverbindungen*, wonach Er in den Dämpfen flüssiger Kohlenstoffverbindungen und der *Kohlensäure*, entgegen der Wüllner'schen Erklärung der Doppelspectra, im Glimm-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 337. — (2) Compt. rend. **92**, 904; zum Theil Lond. R. Soc. Proc. **31**, 348. — (3) Berl. Acad. Ber. 1880, 791.

licht ein Linien- und bei Funkenentladung ein Banden-Spectrum beobachtet haben will.

A. Wüllner (1) bemerkt dazu, dafs die betreffenden Erscheinungen schon längst von Ihm bei kohlehaltigen Gasen beobachtet nnd beschrieben seien (2). Wesendonck habe das Bandenspectrum der Büschelentladung wegen der geringen Lichtintensität für ein Linienspectrum angesehen, und habe sich bei dem Funkenspectrum dadurch täuschen lassen, dafs die Linien auf einem hellen Hintergrund erscheinen.

Thollon (3) theit Messungen, die von Bigourdan über die Wellenlängen der *Spectrallinien* des *Lichtbogens einer Jamin'schen Lampe* (4) angestellt sind, mit und vergleicht dieselben mit den Linien, die andere Beobachter (Salet und Lecoq de Boisbaudran) in dem Spectrum des elektrischen Funkens im Leuchtgas und Cyan und in dem der Bunsen'schen Flamme gefunden haben, sowie mit dem Spectrum des Cometen b 1881.

C. Wesendonck (5) hat das *Spectrum der Kohlensäure* zur Entscheidung der Frage näher untersucht, ob das sogenannten Swan'sche Spectrum einem Kohlenwasserstoff angehöre oder nicht. Es wurde mit gröfster Sorgfalt jede Spur von Feuchtigkeit vermieden, gleichwohl erschienen bei genügender Dichte und auch bei geringem Druck nach Einschaltung einer Leydener Flasche sehr scharf und bestimmt die Linien des Swan'schen Spectrums. Es scheint dadurch entschieden zu sein, dafs dasselbe nicht einem Kohlenwasserstoff angehört.

A. Wüllner (6) ist durch die auf einen Ausspruch Berthelot's gestützte Angabe von Ciamician (7), das von Wüllner als Bandenspectrum des Wasserstoffs beschriebene Spectrum gehöre dem *Acetylen* an, zu einer genaueren Untersuchung des Spectrums dieses Körpers veranlafst worden. Dieselbe hat seine vollständige Verschiedenheit von jenem Spectrum ergeben. Zunächst treten die schon früher (8) von Wüllner als für

(1) Ann. Phys. [2] **14**, 363. — (2) Vgl. JB. f. 1872, 143; f. 1879, 160. — (3) Compt. rend. **93**, 260. — (4) JB. f. 1879, 1083. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 380. — (6) Ann. Phys. [2] **14**, 355. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 425. — (8) Pogg. Ann. **144**, 481.

alle kohlehaltigen Gase charakteristisch bezeichneten, bei de Wellenlängen 5,61 5,20 4,83 4,51 4,39 beginnenden Bande scharf hervor. Ferner ist das Spectrum im Roth, Orange un Gelb dem der Kohlensäure oder des Kohlenoxyds viel ähnliche als dem des Wasserstoffs. Wüllner giebt von diesem Thei die folgende genauere Beschreibung :

	Ablenkung	Wellenläng
Das Spectrum beginnt mit einem ziemlich hellen Felde bei	61°38′	6,620
Das Feld reicht bis	61°46′	6,507
Auf der Mitte dieses Feldes ist schwach eine helle Linie zu sehen, wohl $H_\alpha = 6,567$. Nach einem schmalen dunkeln Felde beginnt bei	61°48′	6,475
ein zweites helles Feld, welches ziemlich gleichmäſsig hell bis	61°56′	6,369
reicht. Es folgt ein 5′ breites dunkles Feld, auf welchem eine helle Linie bei	61°59′	6,330
liegt. Es beginnt dann wieder ein helles Feld bei .	62° 1′50″	6,305
welches an seiner brechbaren Seite bei	62° 7′25″	6,235
durch eine helle Linie begrenzt ist. In dem dann folgenden 3′ breiten dunklen Raume liegt bei . .	62° 9′25″	6,204
eine helle Linie. Mit weicher Grenze beginnt bei .	62°10′25″	6,192
eine Bande, welche durch eine Doppellinie	62°14′50″	6,136
	62°16′15″	6,124
begrenzt ist. In dem sich anschlieſsenden dunkeln Felde liegt bei	62°18′25″	6,097
eine scharfe helle Linie. Weiter beginnt bei . . .	62°19′45″	6,089
mit breiter weich begrenzter heller Linie ein sehr helles, orange gefärbtes Feld, welches mit anfangs langsam, später rascher abnehmender Helligkeit 13′ breit ist. Auf demselben liegen bei . . .	62°24′15″	6,037
	62°25′40″	6,023
zwei helle Linien und auſserdem bei	62°29′35″	5,978
eine helle Linie.		
Es folgt ein bei	62°32′20″	5,950
beginnendes, streifig schattirtes Feld, das etwa 11′ breit ist und mehrere helle Linien zeigt bei . .	62°38′10″	5,804(?,*Fr*
	62°49′00″	5,873
	62°43′40″	5,838.

Die letzte dieser Linien begrenzt das Feld an seiner brechbarere Seite. Das Spectrum des Acetylens ist nicht von langer Daue Unter Abscheidung von Kohle wird die anfänglich grünlich weiſse Farbe röthlichweiſs. Im Spectrum verschwinden di Schraffirungen auf den grünen Cannelirungen, welche zugleic

an Breite abnehmen, dann geht im Roth und Gelb das Spectrum in das des Wasserstoffs über, und schliefslich verschwinden auch die Kohlencannelirungen im Grün und Blau, das Spectrum wird fast ganz das des Wasserstoffs. Die Zersetzung wurde etwa nach einer Stunde bemerkbar und schritt in einer Spectralröhre mit capillarem Zwischenstück sehr viel rascher vor als in einer weiten und langen Röhre. Bei Druckzunahme sind die Aenderungen des Spectrums dieselben wie bei allen kohlehaltigen Gasen. — Schliefslich nimmt Wüllner Seine frühere Deutung (1) eines in *Wasserstoffröhren* beobachteten Spectrums als eines zweiten Linienspectrums des Wasserstoffs zurück. Nach neueren Beobachtungen vermuthet derselbe, dafs es von verdampfendem Glase herrühre (vgl. Hasselberg S. 120).

F. Boas (2) hat die *Farbe des Wassers* untersucht. Destillirtes Wasser zeigte, wenn Sonnenlicht hindurchging, eine schöne, tiefblaugrüne Farbe; Roth war ganz verschwunden, Gelb nur schwach, das Helligkeitsmaximum im Grün. Sind α_r, α_g, α_b die Absorptionscoëfficienten (bei 1 cm Dicke) für Roth, Gelb und Blau, so ergab sich :

$$1 - \alpha_r = 0,9966 ; \quad 1 - \alpha_g = 0,99745 ; \quad 1 - \alpha_b = 0,9986.$$

E. Lecher (3) schreibt die *Absorption der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre*, die man bisher zumeist auf Rechnung des Wasserdampfs gesetzt hat, der *Kohlensäure* zu. Er beruft sich bezüglich der starken Absorption der letzteren auf Versuche von Tyndall und von Magnus, die Er durch eigene vermehrt hat und findet, dafs die Menge Kohlensäure, welche nach dem bisherigen meteorologischen Wissen sich über uns befindet, mehr als ausreichend ist, die fragliche Absorption zu erklären. Er beabsichtigt, auf diese eine Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Atmosphäre zu gründen.

C. Pulfrich (4) hat Versuche über die *Absorption des Lichts in verschiedenen isotropen und anisotropen Medien* an-

(1) JB. f. 1868, 125; f. 1870, 179. — (2) Ann. Phys. Beibl. **5**, 797. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 851. — (4) Ann. Phys. [2] **14**, 177; Zeitschr. Kryst. **6**, 142 (theilw.).

gestellt. Mittelst eines Glan'schen Spectrophotometers (nu einmal wurde der Vierordt'sche Apparat benutzt) wurden di Absorptionscoëfficienten für die verschiedenen Spectralbezirk gemessen. Von farbigen Lösungen wurden verschieden con centrirte alkoholische *Cyanin*lösungen und *übermangans. Ka* untersucht, auch Lösungen desselben Farbstoffs in verschiedene Mitteln mit einander verglichen, um zu erfahren, ob die Ab sorptionscurven neben der Verschiebung, die sie, wie aus frühere Untersuchungen bekannt, dabei erleiden, nicht auch Aenderunge ihrer Gestalt zeigen. Diese Vergleichung erstreckte sich au Lösungen von Cyanin in Alkohol, Terpentinöl, Chloroform un Schwefelkohlenstoff und von *Anilinblau* in Wasser und in Al kohol, und C. Pulfrich glaubt in der That derartige Aende rungen beobachtet zu haben, behält indefs die definitiv Entscheidung künftigen Versuchen vor. Weiter erstreckt sic dann die Arbeit auf einige dichroïtische Präparate und Kry stalle, nämlich gedehnten Kautschuk, oxals. Chromoxydammo niak, Indigo (auf einer Glasplatte in bestimmter Richtung ver rieben), grünen und rothen Turmalin, Titanit und Epidot. Bezüglic der numerischen Resultate, die einen Auszug nicht gestatten, mu auf das Original verwiesen werden. — Der leitende Gesichtspunk bei der Arbeit war eine Vergleichung der Ketteler'sche Lichttheorie (1) mit den Beobachtungen. Soweit dieselbe hie durchgeführt werden konnte, stellte sich eine ganz befriedigend Uebereinstimmung heraus.

W. N. Hartley (2) theilt Untersuchungen über die *Be ziehung zwischen der Molekularstruktur von Kohlenstoffverbin dungen und ihren Absorptionsspectren* mit. Er findet, dafs i allen Fällen, wo die Kohlenstoffatome in offener Kette ver bunden angenommen werden, keine Absorptionsbanden vor handen sind, ebenso bringen auch geschlossene Ketten mit ei oder zwei Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome noc keine Banden hervor, erst bei drei Doppelbindungen treten die selben auf. Hartley beschreibt dann die Absorptionsspectr

(1) JB. f. 1877, 184. — (2) Chem. Soc. J. 39, 153.

des *Naphtalins*, *Anthracens* und *Phenanthrens* und erläutert dieselben durch Abbildungen; schliesslich fügt Er einige Speculationen über die Ursache dieser Banden bei.

W. de W. Abney und Festing (1) geben einen Auszug einer über 52 Körper ausgedehnten Arbeit über den *Einfluss der Molekulargruppirung organischer Substanzen auf ihre Absorption im ultrarothen Theil des Spectrums*, wonach Sie sehr merkwürdige Entdeckungen in dieser Beziehung gemacht haben würden. Dieselben gipfeln darin, dass nach Ihnen jedes *Radical* seine eigene bestimmte Absorption im Ultraroth besitzt und dadurch in einem zusammengesetzteren Körper entdeckt werden kann. Eingehender wird später über die vollständige Arbeit zu berichten sein.

W. N. Hartley (2) hat das *Absorptionsspectrum des Ozons* untersucht. Er findet mittelst photographirter Spectra elektrischer Funken eine breite Absorptionsbande zwischen $\lambda = 0{,}000285$ und $\lambda = 0{,}000233$ mm. Derselbe (3) hat dann weiter Seine Untersuchung auf die *Absorption der Sonnenstrahlen durch atmosphärisches Ozon* ausgedehnt. Die Arbeit, die auch eine Besprechung der Methoden von Houzeau, Thénard und Levy zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft enthält, führt Hartley zu folgenden Schlüssen : 1) Dass Ozon ein regelmässiger Bestandtheil der oberen Atmosphäre ist; 2) dass es dort in grösserer Menge als tiefer unten vorkommt; 3) dass die Menge des atmosphärischen Ozons vollkommen genügt, um die verhältnissmässig frühe Begrenzung des *Sonnenspectrums* an seiner brechbareren Seite zu erklären; 4) dass die blaue Farbe des *Himmels* durch das Ozon verursacht wird.

W. J. Russel (4) hat die Absorptionsspectren von *Kobaltsalzen* untersucht und durch Abbildungen dargestellt. $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2 und einige andere Salze wurden sowohl für sich in verschiedenen Lösungsmitteln und verschiedener Concentra-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 416; Chem. News **43**, 75. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 57. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 111. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 51; **32**, 258.

tion, als auch zusammengeschmolzen mit KCl, KBr, KJ, NaCl u. s. w. untersucht. Als Lösungsmittel dienten aufser Wasser und concentrirter Salzsäure Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Chloräthyl und Glycerin; dabei zeigte sich überall, aufser bei der Salzsäure, eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den Spectren der mehr und der weniger concentrirten Lösungen. Auch der Einflufs der Erwärmung auf die Spectra der Lösungen (den Feufsner (1) im Jahre 1865 zuerst beschrieben hat) wurde untersucht.

W. J. Russel und W. Lapraik (2) veröffentlichen Beschreibung und Abbildungen von *Absorptionsbanden* in dem sichtbaren Spectrum *bei farblosen Flüssigkeiten.* Die untersuchten Körper sind : Wasser, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Amyl-Alkohol, Amyljodid, Amylen, Aether, Aethyljodid, Aldehyd, Essigsäure, Benzol, Toluol, Xylol, Phenol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Ammoniak in Wasser, Ammoniak in Aether, Methylamin, Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Anilin, Toluidin, Dimethylanilin, Terpentinöl, Salpetersäure, Chloroform, Naphtalin. Es zeigt sich nun, dafs vielfach verwandte Körper ähnliche Spectra besitzen mit entsprechenden Banden, die sich mitunter in offenbar gesetzmäfsiger Weise ein wenig verschieben. — Uebrigens ist zu bemerken, dafs schon von J. L. Schönn (3) ganz ähnliche Beobachtungen vorliegen.

W. N. Hartley und A. K. Huntington (4) haben die *Terpene* und eine grofse Anzahl *ätherischer Oele,* etwa fünfzig Substanzen, rücksichtlich ihrer absorbirenden Eigenschaften näher untersucht und die Resultate durch Diagramme dargestellt. Auch Schlüsse über die chemische Constitution einiger Substanzen versuchen Dieselben daraus zu ziehen. Sie betrachten es als durch den Charakter der Spectra bewiesen, dafs der Kern des *Menthol* zu den *Terpenen* gehört, während der Benzolring dem *Carvol* und *Myristicol* zu Grunde liegen soll. *Bergamottöl*

(1) Berl. Acad. Ber. 1865, 144. — (2) Nature **22**, 368; Chem. Soc. J. **39**, 168. — (3) JB. f. 1879, 149; Ann. Phys. Erg. **8**, 670; [2] **6**, 267. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 1.

scheint Ihnen ein Terpen zu sein, gemischt mit einem Derivat der aromatischen Reihe, *Pfeffermünzöl* aber zu der letzteren Classe zu gehören.

J. Landauer (1) hat das *Chrysoïdin und verwandte Azofarbstoffe*, nämlich : 1) Amidoazobenzol, 2) Dimethylamidoazobenzol, 3) Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, 4) Diamidoazobenzol (Chrysoïdin), 5) Diamidoazobenzolsulfosäure, 6) Triamidoazobenzol, 7) Amidoazonaphtalin, 8) Azobenzol-Diamidotoluol, 9) o-Azotoluol-Diamidobenzol, 10) o-Azotoluol-Diamidotoluol, 11) p-Azotoluol-Diamidobenzol, 12) p-Azotoluol-Diamidotoluol bezüglich ihrer Absorptionsspectra untersucht. Diese Körper, welche die verschiedensten Schattirungen von Blafsgelb bis Roth besitzen, sind von ausgeprägt basischem Charakter und bilden auf Zusatz überschüssiger Säure zweifach-saure Salze von rother Farbe. Es wurden die Spectra der Substanzen selbst und die ihrer mit Salzsäure gebildeten Salze untersucht und abgebildet. Die Verbindungen 2) und 3), in deren Amidogruppe der Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, zeichnen sich vor den andern nach Zusatz der Säure durch zwei bestimmte an derselben Stelle gelegene Absorptionsbanden aus.

K. Hock (2) giebt eine Notiz über *Alkaloïdreactionen im Spectralapparat*, die sich namentlich auf *Digitalin* bezieht. Ausführlichere Mittheilung auch über andere Alkaloïde wird zugesagt.

De Chardonnet (3) hat die *Absorption der ultravioletten Strahlen* durch einige, meist pflanzliche Mittel untersucht, indem Er die durchgegangenen Strahlen theils direct, theils nach prismatischer Zerlegung photographirte. *Gelatine* zeigte sich stark absorbirend. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Abney und Festing (4) untersuchten den *Durchgang von Strahlen geringer Brechbarkeit durch Ebonit*. Sie fanden durch im Spectralapparat erhaltene Photographieen, wobei der Spalt durch eine Ebonitplatte bedeckt war, dafs diese Strahlen

(1) Ber. 1881, 391. — (2) Arch. Pharm. [3] **19**, 358. — (3) Compt. rend. **93**, 406. — (4) Phil. Mag. [5] **11**, 466.

von den Wellenlängen 7,5 bis 15 . 10^{-4} mm durchläſst. And
Versuche zeigten, daſs die durchgehenden Strahlen eine sta
Zerstreuung erleiden, wie in einem trüben Mittel. Es wur
dann weiter Gummiplatten bezüglich der gleichen Eigensch
untersucht und gefunden, daſs die von einer Platte gleicher Di
durchgelassenen Strahlen Wellenlängen zwischen 5 bis 10 . 10^{-4} n
besitzen. Da also das Absorptionsspectrum ein anderes ist, m
auch die chemische Zusammensetzung verschieden sein,
Ebonit kann nicht aus einer mechanischen Mischung von Gum
und Schwefel bestehen.

V. v. Lang (1) hat die Brechungsquotienten einer ges
tigten Lösung von *Cyanin* in (käuflichem) absolutem Alkohol v
Neuem untersucht. Er hatte früher (2) für diese, die anom
Dispersion in sehr hohem Grad zeigende Substanz, im Geg
satz zu den Beobachtungen Kundt's und Anderer eine norm
Lage des rothen und blauen Theils des Spectrums gefund
die jetzige Untersuchung führt zu demselben Resultat, nur
unmittelbarer Nachbarschaft des Absorptionsstreifens zeigen si
danach Dispersionsanomalieen. Es wurden zwei Methoden b
nutzt, die der Totalreflexion und die Beobachtung der Int
ferenzstreifen in einem von einer dünnen Schicht der Cyani
lösung reflectirten Spectrum. Eine Erklärung für die Abw
chung der erhaltenen Resultate von denen anderer Beobacht
wird nicht gegeben, wohl aber glaubt v. Lang auf eine Mang
haftigkeit der spectralen Methode in den Fällen schlieſsen
dürfen, wo es sich um die Untersuchung stark absorbirend
Körper handelt.

W. Crookes (3) hat *discontinuirliche Spectra phosphor cirender Körper,* die im fast vollständigen Vacuum elektrisch
Entladungen ausgesetzt waren, beobachtet und untersucht. Rei
Thonerde, durch Fällen einer Alaunlösung mit Ammoniak
Ueberschuſs, Filtriren, Auswaschen und Glühen erhalten, pho

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 361. — (2) Wien. Acad. Ber. **6**
658; JB. f. 1871, 157. — (3) Lond. R. Proc. **32**, 206; Ann. chim. ph
[5] **23**, 555; Chem. News **43**, 237; Compt. rend. **92**, 1281.

phorescirt carmoisinroth; im Spectroskop findet man ein blasses continuirliches Spectrum, das im Roth bei der Linie B endigt, dann folgt ein dunkler Raum und darauf eine rothe Linie von großer Helligkeit und Schärfe, von der Wellenlänge $\lambda = 689{,}5$, die auch von E. Becquerel als die hellste Linie des *Aluminiums* im Phosphoroskop beschrieben wird. Vielfach zu diesen Versuchen benutzte Thonerde nimmt allmählich eine röthliche Farbe an. Fällt man eine verdünnte Alaunlösung mit großem Ueberschuß von Ammoniak, filtrirt, kocht das Filtrat, filtrirt die ausgeschiedene Thonerde ab und glüht dieselbe, so phosphorescirt sie nun schwach grün und zeigt im Spectroskop keine Linie, sondern nur eine Concentration des Lichts im Grün; ebenso verhält sich durch Glühen von Aluminiumacetat erhaltene Thonerde. *Rubine* phosphoresciren roth, nur ein einziger unter der sehr großen Anzahl der untersuchten gab die grüne Phosphorescenz, indessen mit einer Spur der rothen Linie. — *Corund* leuchtet röthlich, *Spinell* ebenfalls, *Sapphir* scheint aus der rothen und der grünen Modification zusammengesetzt zu sein. *Triphan* giebt eine prächtig goldgelbe Phosphorescenz ohne Banden, *Beryllerde* glänzend blau ohne Bande; ebenso *Phenakit*. *Thorerde* (bemerkenswerth durch ihr sehr großes Absorptionsvermögen für Gase, das vielleicht mit dem hohen spec. Gew. = 9,4 zusammenhängt) zeigt so zu sagen keine Phosphorescenz. *Zirkon* leuchtet sehr schön bläulich-grün; *Lanthan* wird erst phosphorescirend (schön braun) nach Erhitzung durch das Löthrohr. *Didymoxyd* hat sehr wenig Licht, das ein continuirliches Spectrum mit einer breiten dunkeln Bande im Gelbgrün, an derselben Stelle, wo in den Absorptionsspectren der Didymsalze der breiteste Streifen sich befindet, zu liefern scheint. *Yttrium* giebt ein mattes grünliches Licht mit continuirlichem Spectrum. *Erbiumoxyd* phosphorescirt gelblich und giebt ein continuirliches Spectrum, worin die auch sonst für diese Substanz so charakteristischen Linien im Grün bei $\lambda = 520$ und 523 scharf und schwarz auftreten. Eine eigenthümliche Erscheinung liefern die zufällig mit den Elektroden in Berührung gekommenen Theilchen; diese werden glühend fortgeschleudert,

man sieht sie leuchtende Bahnen beschreiben, von den Wänden der Röhre abprallen u. s. w. — *Titansäure* phosphorescirt dunkelbraun, hier und da mit Goldpunkten. *Zinnsäure, Chrom-, Eisen-* und *Ceroxyd* geben keine merkliche Phosphorescenz. *Magnesia* opalisirt röthlich. *Baryt* (wasserfrei) leuchtet kaum, dagegen Barythydrat lebhaft orangegelb, *Strontian* schön tiefblau, *Kalk* lebhaft orangegelb, *Kalkspath* lebhaft strohgelb und mehr als eine Minute nach Unterbrechung des Stromes nachleuchtend. Die letzten Körper zeigen alle keine Banden. *Calcium* giebt eine orangegelbe Phosphorescenz, mitunter mit einer hellen Bande im Gelbgrün des Spectrums; *Potasche* schwach blau, *Soda* schwach gelb, *Lithiumcarbonat* schwach roth, die Spectren der letzteren beiden zeigen ihre charakteristischen Linien. Die *Diamanten* phosphoresciren sehr lebhaft, theils blau, theils gelbgrün, theils gelblich, theils roth; die letzteren zeigen aufser einem continuirlichen Spectrum meist die Natriumlinie, die gelben meist drei Linien $\lambda = 537$ (schwach), 513 und 503. — Der für das Leuchten erforderliche Grad der Verdünnung ist sehr verschieden. Manche Körper verlangen fast vollkommenes Vacuum, andere beginnen 5 bis 10 mm unter dem Barometerdruck zu leuchten. — Crookes glaubt bei diesen Versuchen Spuren einiger noch unbekannten Elemente gefunden zu haben.

E. Becquerel (1) nimmt bezüglich eines Theils der Crookes'schen Mittheilungen die Priorität für sich in Anspruch.

E. Dreher (2) hat die *Phosphorescenz* der (Balmain'schen) *„leuchtenden Materie"* untersucht. Es werden jetzt zwei Arten, eine blauviolett und eine grün leuchtende Materie in bisher nicht erreichter Vollendung dargestellt. Sie scheinen nicht einfaches Calciumsulfid, sondern eine niedere Oxyverbindung des *Schwefelcalciums* zu sein. Dreher fand, dafs die chemischen Strahlen, die auch auf das Chlorsilber zersetzend wirken, die Phosphorescenz erregen, während die Wärmestrahlen rothes, gelbes und grünes Licht auslöschend wirken. Eine ziemlich starke Erwär-

(1) Compt. rend. **92**, 1283. — (2) Chemikerzeit. 1881, 726.

lung bringt die Materie zu hellem Aufleuchten während kurzer Zeit, dann geht die Leuchtkraft verloren und erst eine neue Bestrahlung kann sie wieder hervorrufen.

E. Obach (1) liefs das Licht *phosphorescirender* Substanzen, die auf einer Glasplatte von 600 qcm Oberfläche aufgestrichen waren, aus 60 cm Entfernung auf ein Siemens'sches *Selen*präparat wirken. Nach Erregung durch die folgenden Lichtquellen wurden so die beigesetzten procentischen Widerstandsabnahmen beobachtet: 1) Licht von der Decke des halbdunkeln Zimmers (einige Minuten) 0,7 Proc.; 2) Licht mäfsiger Helligkeit (15 Min.) 2,4 Proc.; 3) Himmelslicht 5h Nachm. (einige Min.) 4,6 Proc.; 4) Licht von einigen hellbrennenden Magnesiumblechen 5,1 Proc.; 5) Sonnenlicht (2 Min.) 7,8 Proc.; 6) Sonnenlicht (5 Min.) 6,3 Proc. Die geringere Wirkung im letzten gegen den vorhergehenden Versuch beruhte wohl auf der Erwärmung; war die Glasplatte zwei Stunden bestrahlt, so zeigte sie keine Wirkung. Die Messung geschah unmittelbar nach der Erregung, nach einigen Minuten war die Wirkung viel kleiner. Ging das Phosphorescenzlicht durch weifses, blaues, grünes, rothes, gelbes Glas, so war das Verhältnifs der Wirkung zu der bei freier Bestrahlung resp. 1, $^6/_7$, $^1/_7$, 0,0.

O. Lubarsch (2) erwidert auf die Bemerkungen Lamansky's (3), durch welche dieser die allgemeine Giltigkeit des Stokes'schen Gesetzes (4) der *Fluorescenz*erscheinungen aufrecht zu erhalten sucht, und zeigt namentlich, dafs die Versuche Lamansky's so angestellt sind, dafs eine Abweichung von jenem Gesetz überhaupt nicht eintreten kann.

G. Lemoine (5) vergleicht die *Wirkung des Lichts mit der der Wärme bei chemischen Reactionen.* Die Untersuchung erstreckt sich auf isomere Umsetzungen *(Styrolen, Chloral, Acetylen, Cyan, Terpentinöl)*, auf den Einflufs des gelösten oder ungelösten Zustands *(Schwefel, Phosphor, Styrolen, Jodwasser-*

(1) Ann. Phys. Beibl. 5, 139 nach Nat. 22, 496. — (2) Ann. Phys. [2] 14, 575. — (3) Ann. Phys. [2] 11, 908; vgl. JB. f. 1880, 191. — (4) JB. f. 1880, 190 f. — (5) Compt. rend. 93, 514.

stoffsäure, Chlorsilber), der Temperatur (Styrolen, *Jodstärke*), der Gegenwart organischer Materien (*Chromsäure, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldchlorür, Zuckerlösung*); endlich wird die Wirkung der verschiedenen Spectralfarben mit einander verglichen (*Salpetersäure*-Anhydrid, Salpetersäure, Styrolen, gasf. Jodwasserstoffsäure, verd. Jodstärkelösung); dabei ergiebt sich bei allen untersuchten Körpern eine weit energischere Wirkung des violetten als des rothen Theils des Spectrums.

H. Dufour (1) beschreibt ein *chemisches Aktinometer*, bestehend aus zwei Kugeln, von denen die eine über zwei Elektroden zum Theil mit Salzsäure, die andere zum Theil mit Schwefelsäure gefüllt ist. Der untere Theil der letzteren ist mit dem oberen der ersten durch eine Capillarröhre verbunden. Wird die Salzsäure durch einen elektrischen Strom zersetzt, so bildet sich ein Gemisch von H und Cl, das sich unter Wirkung des Lichts wieder zu HCl verbindet; man kann nun die Intensität des Stroms so wählen, dafs Zersetzung und Verbindung sich das Gleichgewicht halten und die Schwefelsäure in der Capillarröhre keine Verschiebung erleidet. So dient die Stromstärke zur Messung der Lichtintensität.

T. L. Phipson (2) bespricht eine „merkwürdige aktinische Erscheinung", die sich auf eine weifse *Zinkfarbe* bezieht. Dieselbe ändert der Sonne ausgesetzt ihre Farbe, wird rehgelb, braun und endlich dunkelschieferfarbig im Laufe von etwa 20 Minuten, dann ins Dunkel gebracht wird sie wieder weifs innerhalb $2^1/_2$ bis 3 Stunden. Bedecken mit Glas verhindert die Färbung fast vollständig. Das dunkele Product ist in Essigsäure löslich; es wird nicht entfärbt, wenn es in einem festverschlossenen Gefäfs ins Dunkele gebracht wird. — Die betreffende Substanz wird hergestellt durch Fällung von Zinksulfat mit Schwefelbaryum und Glühen des Niederschlags. Eine befriedigende Erklärung der Erscheinung kann noch nicht gegeben werden. J. B. Orr (3) und J. Cawley (4) kritisiren die Mittheilungen Phipson's.

(1) Ann. Phys. Beibl. **5**, 522. — (2) Chem. News **43**, 283; **44**, 73. — (3) Chem. News **44**, 12. — (4) Chem. News **44**, 51, 167.

J. M. Eder (1) hat über die *Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferridsalze im Licht* Versuche angestellt, indem Lösungen von äquivalentem Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben dem Eisenoxyd quantitativ bestimmt wurde. Setzt man die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (resp. Eisenchlorür) gleich 100, so ergeben sich folgende Zahlen :

Eisenchlorid + Oxalsäure . . .	100
Ferridoxalat	89
Ammonium-Ferridoxalat . . .	80
Kalium-Ferridoxalat	78
Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridtartrat . . .	80
Ammonium-Ferridcitrat	15
Eisenchlorid + Citronensäure .	19
Eisenchlorid + Weinsäure . .	25.

Verschieden von den Lösungen verhalten sich die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze; auch hierüber wurden mittelst eines Vogel'schen Papierphotometers einige Versuche angestellt.

G. Noel (2) hat die *Wirkung des Lichts auf Bromsilber* untersucht und gefunden, dafs in der photographischen Camera belichtete Platten in der Dunkelheit aufbewahrt nach zwei Monaten kein Bild mehr lieferten, dafs sie dann aber wieder zu neuen Aufnahmen benutzt werden konnten und fast eben so gute Resultate wie frisch bereitete lieferten. Ueberhaupt behielten *Bromsilbercollodiumplatten* ihre Empfindlichkeit fünf Monate, während *Gelatineemulsionsplatten* (3) selbst nach 7 Monaten noch ein schwaches Bild gaben.

H. W. Vogel (4) hat die *Empfindlichkeit trockener Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum* untersucht. Er findet, dafs das Maximum der Lichtwirkung bei Bromsilbercollodium und Bromsilbergelatine nicht an derselben Stelle liegt. Während

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 606. — (2) Compt. rend. 92, 1108. — (3) JB. f. 1880, 1388. — (4) Ber. 1881, 1024.

dieselbe bei dem ersteren etwa bei G am stärksten ist, nac Ultraviolett hin allmählich, nach Grün schneller abnimmt, is diefs bei der letzteren im Hellblau (λ = 450) der Fall, w Bromsilbercollodium nur noch geringe Empfindlichkeit besitz Es beruht das einmal darauf, dafs das Bromsilber in dem Co lodium in einer anderen Modification (pulverig weifs) als in de Gelatine (körnig grün) enthalten ist, dann aber üben wohl auc die Bildträger (Gelatine resp. Collodium) selbst einen Einflu aus. Man hat bisher die hochempfindliche grüne Modificatio im Collodium noch nicht zu erzeugen vermocht, dagegen ha Vogel eine Mischung von Gelatine und Collodium mit diese Modification hergestellt, die unter dem Namen Vogel'sch *Emulsion* (1) Eingang in die Praxis gefunden hat. Es wir dabei Gelatine, in welcher Bromsilber fein vertheilt ist, in Ei essig aufgelöst und eine Lösung von Pyroxylin in Alkohol un Eisessig zugesetzt. Der Hauptvorzug dieser Mischung bestel in ihrer viel gröfseren Empfindlichkeit gegen die schwach brecl baren Strahlen. Ein weiterer Unterschied gegen die Gelatine platten ist der, dafs sich bei diesen das Bild viel leichter un kehrt als bei Collodiumgelatineplatten. Ein Zusatz von Jod silber vermindert die Empfindlichkeit für schwach brechbar Strahlen.

Ch. Cros und J. Carpenter (2) beschreiben ein vo Ihnen angewandtes Verfahren *photographischen Farbendruck*, wobei die verwendeten Platten durch drei Aufnahmen desselbe Gegenstands in orangefarbigem, grünem und violettem Lich erhalten und dann gefärbt werden.

E. Mercadier (3) veröffentlicht eine Reihe von Abhand lungen über *„Radiophonie“*, unter welcher Benennung Er di von Bell (4) entdeckte Tonerzeugung durch intermittirend Beleuchtung sehr vieler verschiedenartiger Körper versteht. E kommt zu dem Resultat, dafs die Erscheinungen im Allgemeine

(1) Gelatine-Emulsion, siehe JB. f. 1880, 1388, 1391. — (2) Compt. ren **92**, 1504. — (3) Compt. rend. **91**, 929, 982; **92**, 409, 450, 705. — (4) JI f. 1880, 193 f.

durch die von der Strahlung erzeugten abwechselnden Erwärmungen und Erkaltungen der Oberfläche der getroffenen Körper und namentlich der daran haftenden Gasschicht hervorgebracht werden. Besonders starke Wirkung geben innen berufste, einseitig geschlossene Glasröhren, die mit einem Hörrohr verbunden sind. Auf solche Empfänger wirken von den Strahlen des Spectrums diejenigen, welche zwischen dem Orange und einer Grenze jenseits des Roth liegen, die etwa um ein Drittel oder ein Viertel der Länge des sichtbaren Spectrums absteht. Die Wirkung ist also eine wesentlich thermische. — Anders, wenn als Empfänger eine mit einem Telephon in einen Stromkreis eingeschaltete *Selen*platte benutzt wird; hier erstrecken sich die wirksamen Strahlen von der Grenze des Blau und Indigo bis ein wenig über das äufserste Roth hinaus, der Maximaleffect liegt im Gelb.

W. H. Preece (1) hat Versuche über die Umwandlung von *Strahlung in tönende Schwingungen* angestellt. Dabei hat Er auch die Diathermanität von *Ebonit* untersucht und dieselbe sehr verschieden, aber für manche Stücke aufserordentlich grofs gefunden.

J. Conroy (2) hat eine Experimentaluntersuchung über *metallische Reflexion* ausgeführt, aus welcher hervorgeht, dafs die optischen Constanten einer polirten Metallplatte in gewissem Mafse von der Substanz, die zum Poliren gedient hat, abhängen, und dafs diese Oberflächenbeschaffenheit ziemlich beständig ist, nicht durch Flüssigkeiten oder kräftiges Reiben mit sämischem Leder zerstört wird. Wenn die Platte mit andern Mitteln in Berührung ist, sind die Haupteinfallswinkel kleiner und die Hauptazimuthe gröfser als in Luft, aber eine einfache Beziehung zu den Brechungsindices der Mittel konnte nicht gefunden werden. Endlich findet Conroy, wie schon Quincke (3) früher, dafs mit der Dicke dünner Metallschichten Haupteinfallswinkel und Hauptazimuth wachsen, bei der Re-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 506. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 486. — (3) JB. f. 1874, 150.

flexion also nicht blofs die Grenzschicht der Moleküle betheiligt ist.

Bauer (1) theilt eine Methode zur Bestimmung der *Brechungscoëfficienten einaxiger Krystalle* mit, die auf der Messung der angulären Durchmesser der Interferenzringe einer senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Krystallplatte beruht. Er findet die Formel :

$$\frac{d}{\lambda} \cdot \frac{\sin^2\varphi}{\sqrt{1 - a^2 \sin^2\varphi}} \cdot \frac{c^2 - a^2}{2\,a} = n,$$

worin a und c die reciproken Werthe des ordentlichen und aufserordentlichen Brechungsquotienten, d die Dicke der Platte, λ die Wellenlänge des angewandten Lichts, φ den halben Durchmesser des nten Ringes bedeutet. Bauer bestimmt den ordentlichen Brechungscoëfficient (α) nach einer andern Methode und nur den aufserordentlichen (γ) nach der obigen Formel. Dieselbe kann jedoch mit Vortheil zur Ableitung beider Coëfficienten aus den gemachten Beobachtungen benutzt werden. Er wendet die Methode auf den *Brucit* an und findet $\alpha = 1{,}559$, $\gamma = 1{,}5795$. Mit dem Kohlrausch'schen Totalreflectometer ergab sich $\alpha = 1{,}560$, $\gamma = 1{,}581$.

V. v. Lang (2) hat an einem *Aragonit*prisma, dessen eine Fläche senkrecht zum Prisma (110) von 63°50′, die andere in der Zone (110, 001) gegen die erste um 30°29′ (bei 17,5°) geneigt war, für die parallel der letzteren fortgepflanzten Wellen die Brechungsquotienten der verschiedenen Fraunhofer'schen Linien bestimmt. Die Resultate sind :

	Langsamere Welle	Schnellere Welle
a	1,674573	1,638189
B	675751	639225
C	677179	640477
D	680900	643750
E	685684	647942
F	689833	651614
G	697709	658177.

(1) Berl. Acad. Ber. 1881, 958. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 671; Ann. Phys. [2] **14**, 571.

E. Lommel (1) hat einen *Polarisationsapparat aus Magnesiumplatincyanür,* dessen optische Eigenthümlichkeiten Er in einer früheren Abhandlung (2) dargelegt hatte, construirt, der jedoch nicht die Turmalin- oder Herapathitzange ersetzen soll, sondern wesentlich dazu bestimmt ist, die Eigenschaften des Magnesiumplatincyanürs in augenfälliger Weise zu erläutern.

C. Klein (3) bespricht *den Einflufs der Wärme auf die optischen Eigenschaften des Boracits.* Diese Substanz wird gewöhnlich als ein Complex von Zwillingskrystallen betrachtet. Derselbe zeigt, dafs ihr Verhalten in der Wärme dem widerspricht, indem die Grenzen der einzelnen zweiaxigen Partieen sich gegeneinander verschieben und theilweise verschwinden. Als Ursache der Erscheinungen sind vielmehr Spannungen im Innern des Krystalls anzusehen.

A. Kundt (4) hat mittelst einer früher von Maxwell vergeblich versuchten Methode *Doppelbrechung in bewegten reibenden Flüssigkeiten* nachgewiesen. Die Versuchsanordnung war so getroffen, dafs ein massiver Cylinder innerhalb eines feststehenden Hohlcylinders in rasche Rotation versetzt wurde, der ringförmige Zwischenraum war mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; diese Vorrichtung wurde zwischen gekreuzte Nicols gebracht, so dafs ein durch diese gehender Lichtstrahl auch die Flüssigkeit der Cylinderaxe parallel durchlief; das austretende Licht wurde spectral zerlegt, nachdem in den Gang desselben eine passende Gypsplatte eingeschaltet war, so dafs sie in der Mitte des Spectrums bei ruhender Flüssigkeit einen Interferenzstreifen erzeugte, dessen Lage durch eine bei der Bewegung der Flüssigkeit in dieser hervorgerufene Doppelbrechung geändert werden mufste. — So wurde in der That Doppelbrechung nachgewiesen in *Olivenöl, Rüböl, Leinöl, Collodium, Ricinusöl, Gummi arabicum,* *Canadabalsam, Leim;* dagegen konnte dieselbe mit den angewandten Mitteln nicht mehr erkannt werden bei *Wasser, Alkohol, Benzol, Petroleum, Gly-*

(1) Ann. Phys. [2] **13**, 347. — (2) JB. f. 1880, 196. — (3) Ann. Phys. Beibl. **5**, 400 nach Gött. Nachr. 1881, 73. — (4) Ann. Phys. [2] **13**, 110.

cerin, *Metaphosphorsäure*, *Chlorcalciumlösung*, Lösungen von *unterschwefligs. Natrium*, *Kaliwasserglas*, *Rohrzucker*lösung, *Dextrin*lösung, *Albumin*lösung, *Terpentinöl*. Die Gröfse der innern Reibung ist nicht, wie man denken könnte, in erster Linie bestimmend für das Auftreten von Doppelbrechung; es werden manche zu den Colloïden (Leim, Gummi, *Collodium*) oder zu den Oelen gehörige Flüssigkeiten selbst bei geringer innerer Reibung doppelbrechend, während Lösungen krystallinischer Körper auch bei sehr erheblichen Werthen der Reibung negative Resultate gaben. — Eine auffallende Anomalie zeigte das Collodium, indem die Schwingungsebenen der durchgehenden Lichtstrahlen nicht in der von der Theorie geforderten Richtung lagen.— Der Gesichtspunkt, der Kundt zu dieser Untersuchung veranlafste, liegt in der einfachen Beziehung, die, wie Maxwell gezeigt hat, besteht zwischen dem Coëfficienten (μ) der inneren Reibung, dem Elasticitätscoëfficient (E) für eine „scheerende Deformation" und der „Relaxationszeit" (T), d. h. der Zeit, in der eine Spannung von ihrem ursprünglichen Werth auf $\frac{1}{e}$ desselben (e Basis der natürlichen Logarithmen) herabsinkt; es ist nämlich $\mu = ET$. Der Coëfficient μ läfst sich bei Flüssigkeiten leicht durch Strömung in Capillaren bestimmen, T würde sich aus der Beobachtung des „Abklingens der Doppelbrechung" nach einer Deformation finden lassen und damit würde sich ein Weg ergeben, den Elasticitätscoëfficient E bei Flüssigkeiten zu ermitteln.

A. Cornu (1) stellt ein einfaches Gesetz bezüglich der *natürlichen und der magnetischen circularen Doppelbrechung* auf, das Er zwar in der allgemeinen Fassung nur als wahrscheinlich angesehen wissen will, für den Fall des Quarzes und des schweren Flintglases aber durch Experimente bestätigt. Das Gesetz lautet folgendermafsen : Die Zerlegung einer gradlinig polarisirten Welle in zwei entgegengesetzt circular polarisirte geschieht so, dafs der Mittelwerth der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten

(1) Compt. rend. **92**, 1365.

der letzteren gleich ist der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einzigen Welle, welche unter Verhältnissen, wo die Ursachen dieser Zerlegung nicht wirken, auftritt.

Th. Thomsen (1) setzt in einer Reihe von Abhandlungen Seine früheren Untersuchungen (2) über das *optische Drehungsvermögen organischer Substanzen* fort. Danach sollen die Molekularrotationen drehender Körper theils durch n . 3,8, theils durch n . 8,4, theils durch die zweigliedrige Formel n . 3,8 + n' . 8,4, worin n und n' für die einzelnen Substanzen charakteristische ganzzahlige (doch werden in einzelnen Fällen auch Brüche zugelassen) Coëfficienten bedeuten, darstellbar sein.

H. Landolt (3) macht auf die vielen Willkürlichkeiten aufmerksam, die in den Thomsen'schen Betrachtungen vorkommen, und bei der Gestalt, wie diese gegenwärtig vorliegen, können wir Ihm nur vollständig beistimmen, wenn Er sie als haltlose Zahlenspielereien bezeichnet. Anders wäre es, wenn es Thomsen gelänge, für Seine Coëfficienten n und n' bestimmt angebbare Beziehungen zur Constitution der zugehörigen Körper nachzuweisen durch sorgfältige Untersuchung der einzelnen Reihen verwandter Substanzen, die ja allerdings gewisse Gesetzmäßigkeiten zu zeigen scheinen.

Th. Thomsen (4) hat auch das *Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischer Lösung* bestimmt. Die Resultate sind für 1 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Rohrzucker :

p	d	$[\alpha]_D$
2,112	1,0093	63,49
4,179	1,0200	62,26
8,172	1,0414	61,50
15,72	1,0836	60,55
29,24	1,1672	59,51
37,89	1,2258	58,92
42,71	1,2589	58,64,

wobei unter p die Gramme Rohrzucker in 100 g der Lösung, unter d die Dichtigkeit derselben angegeben ist. Für n Moleküle Natronhydrat auf 1 Mol. Rohrzucker ergab sich :

(1) Ber. 1881, 29, 134, 158, 203, 807, 1651, 1654, 1939. — (2) JB. f. 1880, 217. — (3) Ber. 1881, 296, 1048, 1658. — (4) Ber. 1881, 1647.

n	p	d	$[\alpha]_D$
1	8,172	1,0414	61,50
2	8,092	1,0517	59,33
4	8,172	1,0749	57,10
6	8,172	1,0970	56,76
8	8,172	1,1189	56,84.

G. H. Schneider (1) hat das *Drehungsvermögen Aepfelsäure und ihrer Salze* untersucht und Seine Resultate Berechnung meist dreigliedriger Formeln von der Gestalt

$$[\alpha]_D = a + bq + cq^2$$

für die spec. Drehung (bei 20⁰) benutzt, worin q die Gewic procente Wasser und a, b und c Constanten sind, die folg Werthe haben :

	a	b	c
Aepfelsäure	5,891	— 0,08959	0
Kaliumhydromalat . .	— 0,6325	— 0,05562	0
Kaliummalat	3,016	— 0,1588	+ 0,00055
Natriumhydromalat .	9,367	— 0,2791	+ 0,00115
Natriummalat . . .	15,202	— 0,3322	+ 0,00081
Lithiumhydromalat .	8,572	— 0,3573	+ 0,00186
Lithiummalat . . .	26,717	— 0,6821	+ 0,00287
Ammoniumhydromalat	— 3,955	— 0,02879	0
Ammoniummalat . .	— 3,315	— 0,005042	— 0,00051

Bei einer Reihe dieser Substanzen findet, wie auch die a gebenen Zahlen zeigen, das interessante Verhalten statt, lediglich durch eine Veränderung in der Concentration der sung die Rechtsdrehung in Linksdrehung oder umgekehrt wandelt werden kann. Schwefelsäure und Essigsäure wandeln die Linksdrehung verdünnter Lösungen in Rec drehung. — Das Krecke'sche und Th. Thomsen'sche „Ge der multiplen Drehungen" (2) wird durch die Beobachtun nicht bestätigt.

A. Becker (3) hat das *optische Drehungsvermögen des A ragins und der Asparaginsäure in verschiedenen Lösungsmi untersucht.* Asparagin dreht in wässerigen Lösungen nach l

(1) Ann. Chem. **207**, 257. — (2) JB. f. 1872, 153; f. 1880, 217 d. JB. S. 141. — (3) Ber. 1881, 1028.

und es scheint die specifische Rotation sich mit zunehmender Concentration zu vermindern; in verdünnter Natronlauge (die übrigens allmählich zersetzend wirkt) findet ebenfalls Linksdrehung statt, die mit Vermehrung des Alkalis erst rasch, dann langsamer abnimmt; Salzsäure und Schwefelsäure bewirken schon in geringer Menge starke Rechtsdrehung, die mit Vermehrung der Säure erst rasch, dann langsam wächst. Bei Zusatz von Essigsäure nimmt bei den untersuchten Lösungen (1 Molekül Asparagin, 300 Mol. Wasser und 0 bis 20 Mol. Essigsäure) die Linksdrehung von etwa 5° an allmählich ab, verschwindet bei 10 Mol. Essigsäure und geht weiter in Rechtsdrehung über. Asparaginsäure verhält sich in fast allen Beziehungen ganz ähnlich. — Bezüglich der numerischen Angaben mufs auf das Original verwiesen werden.

G. Carnelutti und R. Nasini (1) haben Ihre Studien über das *Drehungsvermögen der Santoninderivate* fortgesetzt (2). Sie machen folgende neue Angaben :

	Lösungsmittel	Concentr.	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_D M}{100}$
Allylparasantonat	Chloroform	7,573	— 91,8	— 279,1
Aethylsantonige Säure . .	Alkohol	3,671	+ 74,8	+ 206,4
"	Chloroform	3,695	+ 77,9	+ 214,9
"	Benzol	3,695	+ 77,9	+ 214,9
Aethylsantonit	Alkohol	6,876	+ 72,8	+ 200,8
"	Chloroform	6,876	+ 77,9	+ 214,9
"	Benzol	3,695	+ 77,9	+ 214,9
Santonige Säure	Alkohol	6,179	+ 74,7	+ 185,3
"	Eisessig	1,544	+ 74,6	+ 185,0
Aethylsantonit	Eisessig	1,719	+ 67,3	+ 185,7
Santonsäure	Methylalkohol	3,288	— 54,3	— 145,1
"	Aethylalkohol	3,288	— 50,2	— 132,6
"	Propylalkohol	3,288	— 55,0	— 145,1
Aethylsantonat	Chloroform	7,270	— 45,3	— 132,4
"	Aethylalkohol	3,637	— 22,8	— 66,5
"	Eisessig	3,637	— 45,4	— 132,6

Auch hier zeigte sich, dafs in Chloroform und Benzol das Drehungsvermögen nicht von der Concentration abhängt. Nach der

(1) Ann. Phys. Beibl. 5, 597. — (2) JB. f. 1880, 218.

Destillation (bei 250 bis 300°) haben santonige Säure und Santonin dasselbe Drehungsvermögen wie vorher.

R. Nasini (1) hat den Einfluſs der *Concentration* auf die *Drehung von Parasantonid* in alkoholischer Lösung untersucht, wo derselbe im Gegensatz zu Lösungen in Chloroform und Essigsäureanhydrid merklich ist. Er findet :

p	$[\alpha]_D$	p	$[\alpha]_D$	p	$[\alpha]_D$
0,257	88,8	0,702	85,2	3,285	83,7
0,274	88,1	1,534	83,7	8,274	83,5
0,678	86,2	3,011	83,3	8,494	83,4

Für sehr kleine p ergiebt sich fast derselbe Werth wie in Chloroformlösung; in dieser ändert sich $[\alpha]_D$ zwischen 0 und 40° nicht. Das Verhältniſs des Drehungsvermögens für die Lithium- und Natriumlinie ergab sich zu 1,4221.

E. E. Sundwik (2) bestätigt einen von Sullivan angegebenen Werth von 150° für die *spec. Drehung der Maltose* (3) bei Natriumlicht. Die Temperatur scheint keinen Einfluſs zu haben, da eine ziemlich heiſs eingefüllte Lösung beim Erkalten keine Aenderung zeigte. Dagegen nimmt die Drehung in der ersten Zeit nach der Lösung rasch zu.

L. Frédericq (4) findet für das *Drehungsvermögen des Paraglobulins* beim Hund, Kaninchen, Ochsen und Pferd —47,8°, für das des *Albumins* bei Pferd, Ochs und Kaninchen — 57,3°, beim Hund aber nur — 44°.

(1) Ann. Phys. Beibl. **6**, 598. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. **6**, 427. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 217. — (4) Compt. rend. **92**, 465.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

M. Rosenfeld (1) theilt mehrere Vorlesungsversuche mit. Zur Demonstration der *Gewichtsveränderung bei chemischen Processen* (Gewichtszunahme durch Oxydation, Wasseraufnahme, Kohlensäureabsorption u. s. w.; Gewichtsabnahme durch Reduction, Wasserabgabe u. dergl.) bedient Er sich eines empfindlichen Aräometers, an dessen Spindel ein längerer Draht mit Siegellack angekettet ist, der an seinem oberen Ende ein Glasschälchen trägt. Ein auf dem Schälchen liegendes Platinblech oder eine dünne Porcellanplatte dient als Unterlage für die Substanz. Das Aräometer ist so adjustirt, dafs es in Wasser getaucht bei einer auf dem Platinblech befindlichen Belastung von circa 1 g so weit einsinkt, dafs der Draht ein wenig ins Wasser taucht. Soll z. B. die Gewichtszunahme bei der *Oxydation* des Eisens gezeigt werden, so wird so viel Eisenpulver auf das Platinblech geschüttet, dafs der Draht ein wenig eintaucht. Sodann wird das Platinblech mit der Substanz vorsichtig weggenommen, stark erhitzt und nach dem Erkalten wieder auf das Schälchen gelegt. Letzteres sinkt dann, wenn genügend erhitzt wurde, bis auf das Wasser hinab. Zur De-

(1) Ber. 1881, 2102.

monstration der Gewichtsabnahme durch *Reduction* wird so vie Metalloxyd auf das Platinblech oder eine dünne Porcellanplatte gebracht, dafs das Aräometer fast bis zum Schälchen einsinkt; nach der Reduction steigt dann das Instrument in die Höhe. — Um die *Brennbarkeit des Ammoniaks im Sauerstoff* zu zeigen, wird in einem Kolben starkes Ammoniak zum Sieden erhitzt, hierauf nach Entfernung der Flamme ein doppelt durchbohrter Kork aufgesetzt, durch dessen eine Durchbohrung eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Glasröhre hindurchgeht, während in der anderen ein mit Natronkalk gefülltes Trockenrohr befestigt ist. Leitet man einen nicht zu raschen Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit, so läfst sich das an der Spitze der Trockenröhre ausströmende und mit Sauerstoff gemischte Ammoniak entzünden. Die fahlgelbe Flamme des brennenden Ammoniaks läfst sich durch zeitweiliges Erhitzen der Ammoniakflüssigkeit längere Zeit unterhalten. — Zur *Synthese des Wassers* bedient Er sich eines ähnlichen Apparats wie Mixter (1). Statt des Daniell'schen Hahns dient eine starkwandige T-Röhre von circa 1 cm Durchmesser, durch welche eine dünne Glasröhre, deren Spitze mit Platinblech umgeben ist, hindurchgeht und welche mittelst eines Kautschukschlauchs befestigt ist. Dieser Daniell'sche Hahn aus Glas steht mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung, in welcher sich das gebildete Wasser condensiren und ansammeln kann. Beim Gebrauch wird zuerst das Wasserstoffgas entzündet, sodann durch das weite Rohr Sauerstoff oder Luft geleitet und darauf die Spitze mit der brennenden Flamme in dem Hals der Vorlage befestigt.

D. Tommasi (2) bedient sich, um *die Dissociation der Ammoniumsalze* zu zeigen, eines Apparats, den Er *Dissocioskop* nennt. Derselbe besteht aus einem Glascylinder von 25 bis 30 cm Länge und 3 bis 4 cm Durchmesser, der auf beiden Seiten geschlossen ist, doch so, dafs im Innern desselben mit Hülfe eines Platindrahts ein Streifen Lackmuspapier aufgehängt sich befindet. Dieses ist zuvor mit einer Lösung von Chlorammo-

(1) JB. f. 1880, 222. — (2) Ber. 1881, 353.

nium oder einem anderen Ammoniumsalze durchtränkt. Die meistens etwas saure Lösung des Salzes wird zuvor mit möglichst wenig Ammoniak neutralisirt, der Streifen nach dem Herausnehmen aus der kalt gesättigten Lösung oberflächlich auf beiden Seiten mittelst Fliefspapiers getrocknet und dann noch feucht in den Glascylinder eingeführt. Um die Wirkung des Apparates zu zeigen, genügt es, denselben in siedendes Wasser zu tauchen, wodurch alsbald die Zersetzung des Ammoniumchlorids eintritt und das Lackmuspapier sich roth färbt. Taucht man das Dissocioskop hierauf wieder in kaltes Wasser, so wird das ausgetriebene Ammoniak wieder aufgenommen und das Lackmuspapier färbt sich wieder blau.

L. Valente (1) empfiehlt als Vorlesungsversuch die von Christomanos (2) beschriebene *Zersetzung zwischen Jodwasserstoff und Chlor*, wobei unter Feuererscheinung je nach den angewandten Verhältnissen der beiden Körper Jod oder Chlorjod gebildet wird. Zur Ausführung des Versuchs bedient Er sich zweier gleich weiter Cylinder mit abgeschliffenem Rand, von denen der eine 250 ccm, der andere 500 ccm fafst. Beide werden nach ihrer Füllung mit Glasplatten bedeckt und so aufeinander gesetzt, dafs nach dem Wegziehen der Glasplatten die beiden Gase sich mischen, wobei dann unter Feuererscheinung Zersetzung eintritt. Wird der kleinere Cylinder mit Chlor gefüllt, so erhält man Jod, geschieht diefs mit dem gröfseren, so wird das anfänglich gebildete Jod in Chlorjod verwandelt.

C. J. Woodward (3) beschreibt einen neuen *Wellenapparat*, um die Fresnel'sche Theorie des polarisirten Lichts zu illustriren. Derselbe ist jedoch ohne Abbildung nicht zu beschreiben.

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 195; Ber. 1881, 1706 (Ausz.). — (2) JB. f. 1877, 200 — (3) Phil. Mag. [5] **12**, 145.

Allgemeines.

J. M. van Bemmelen (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Hydrate der Kieselsäure, Zinn- und Metazinnsäure und des Manganhyperoxyds* nun ausführlicher veröffentlicht. In einer weiteren Abhandlung theilt Er (3) ausführliche Untersuchungen über die *Verbindungen einiger festen Hydrate von Dioxyden mit Säuren, Salzen und Alkalien* mit. Alle jene Erscheinungen, welche man durch Adhäsion, Absorption, Einschliefsen, Mitniederfallen u. s. w. zu erklären pflegt, hält Er auch nur für Wirkungen einer und derselben chemischen Kraft. Sie betreffen schwache chemische Verbindungen, welche sich im Zustande der Dissociation befinden. Seine Versuche hat Er hauptsächlich mit *Kieselsäure-, Zinnsäure-, Metazinnsäurehydrat und den Hydraten des Manganhyperoxyds* angestellt. Bei der Kieselsäure findet Er, dafs ihr Anziehungsvermögen für Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, sowie für die Kaliumsalze dieser drei Säuren nahezu das gleiche ist und dafs diese Absorption der Säure oder des Salzes durch die Kieselsäure einer Verdünnung der Flüssigkeit durch einen Zusatz von 4 bis 5 Proc. Wasser entspricht. Diese Quantität ist nur wenig geringer als die Menge Hydratwasser beträgt, welches die Kieselsäure schwach gebunden enthält und das über Schwefelsäure abgegeben wird, nämlich 3,8 Mol. H_2O; auf 10 g SiO_2 somit 5,2 g H_2O. Bei anderen Oxydhydraten findet man im Allgemeinen, dafs die Anzahl der aufgenommenen Säure- oder Salzmoleküle gröfser ist als diejenige, welche einem Theil oder sogar der ganzen Menge des lose gebundenen Hydratwassers entsprechen würde und dafs die verschiedenen Säuren und Salze in ungleichen Mengen aufgenommen werden. Bei den Hyperoxyden des Mangans wurde die bemerkenswerthe Thatsache aufgefunden, dafs bei der Behandlung mit Alkalisalzen nicht nur das Salz als solches in gröfseren Mengen ab-

(1) Arch. néerland. **15**, 321. — (2) JB. f. 1880, 229. — (3) Arch. néerland. **15**, 407; J. pr. Chem. [2] **23**, 324, 379.

sorbirt wird, als die Säure, sondern dafs noch eine gewisse Menge des Salzes zersetzt wird, indem das Alkali fixirt und die Säure in Freiheit gesetzt wird. Er hat ferner noch das Verhalten dieser Oxyde gegen freies Kalihydrat untersucht, und diefs giebt Ihm Veranlassung, die Widersprüche zu erklären, welche sich bezüglich der Zusammensetzung analoger Verbindungen, wie des *Weldonschlammes*, der *Kaliverbindungen des Manganhyperoxyds* von Gorgeu (1), Wright (2), Rammelsberg (3), Post (4), Morawski und Stingl (5) u. A. ergeben haben. Alle diese verschiedenen Körper repräsentiren nach Ihm nur eine einzige Verbindung zwischen Manganhyperoxyd, Kali und Wasser, welche nur in verschieden weitem Grade durch Wasser dissociirt worden ist. Aehnliche Verhältnisse treffen auch bei den Verbindungen des Kali's mit Kieselsäure und Zinnsäure zu. Auch für die Carbonate, Sulfite, Borate u. s. w., welche schon zu den kräftiger constituirten Verbindungen gehören, ist eine solche Zersetzung durch Wasser nachgewiesen. Zwischen diesen losen, auf Adhäsionserscheinungen zurückführbaren und den festeren chemischen Verbindungen ist somit nur ein gradueller Unterschied.

E. J. Mills und C. W. Meanwell (6) haben weitere Untersuchungen über die *Einwirkung wasserfreier Oxyde auf Salze* (7) angestellt. Sie erhielten dabei das bemerkenswerthe Resultat, dafs wasserfreie *Kieselsäure* auf ganz reines Natrium- oder Kaliumsulfat auch bei den höchsten hervorzubringenden Temperaturen ohne jede Einwirkung ist. Anders verhält sich *Aluminiumoxyd*, welches beim starken Erhitzen mit Natriumsulfat einen erheblichen Gewichtsverlust veranlafst, indem SO_3 ausgetrieben wird. Diese Wirkung ist am energischsten, wenn verhältnifsmäfsig kleine Mengen des Oxyds in Anwendung kommen, bei Vermehrung des Al_2O_3 nimmt die Zersetzung des Sulfats immer langsamer zu, und wenn mehr als 126 Al_2O_3 auf 1 SO_3

(1) JB. f. 1862, 156; f. 1877, 253. — (2) JB. f. 1880, 316. — (3) JB. f. 1875, 212. — (4) JB. f. 1879, 1103. — (5) JB. f. 1878, 275. — (6) Chem. Soc. J. **39**, 533. — (7) Vgl. E. J. Mills u. J. W. Pratt, JB. f. 1879, 179.

vorhanden sind, bringt ein weiterer Zusatz von Al_2O_3 überhaupt keine Wirkung mehr hervor.

C. F. Cross (1) hat über die *Wiederaufnahme des Wassers durch entwässerte Salze oder Oxyde* Beobachtungen angestellt. Das *Kupfersulfat* nimmt in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre mit abnehmender Geschwindigkeit 5 Mol. H_2O auf, worauf es einige Zeit sich nicht mehr verändert; dann kann es, jedoch bedeutend langsamer, noch weitere Wassermengen bis zum Flüssigwerden aufnehmen. *Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfat* gehen durch die Krystallwasseraufnahme bis zum Gelöstwerden ohne eine derartige Unterbrechung oder eine bestimmte Veränderung, welche einen Unterschied zwischen den beiden Erscheinungen anzeigen würde, hindurch. *Kaliumdichromat* nimmt unter diesen Bedingungen 3,5 Mol. H_2O auf, welche jedoch so wenig fest gebunden sind, daſs sie sich schon durch Pressen zwischen Filtrirpapier oder kurzes Aussetzen an trockener Luft entfernen lassen. *Eisenoxydhydrat* bei 100° getrocknet und daher noch 1 H_2O enthaltend, nimmt das zweite Mol. H_2O sehr rasch, dann langsamer bis zu 5 Mol. Wasser auf, von welchen wieder 2 beim Aussetzen an trockener Luft entfernt werden können. Schlieſslich berichtigt Er die Angabe, daſs *krystallisirter Kupfervitriol* beim Kochen mit absolutem Alkohol nur 2 Mol. H_2O verliere und in ein Salz $CuSO_4$, 3 H_2O übergehe. Nach Seinen Versuchen werden dabei 4 Mol. H_2O entzogen und bei längerem Kochen unter Anwendung immer neuer Alkoholmengen läſst sich sogar noch mehr Wasser entziehen.

H. Züblin (2) hat Seine theilweise gemeinsam mit V. Meyer (3) schon veröffentlichten Untersuchungen zur Kenntniſs der *Halogene* ausführlicher mitgetheilt. Nach einer sehr ausführlichen historischen Einleitung, die Entdeckung des *Chlors* und die an die Zusammensetzung desselben und seiner Wasserstoffverbindung sich knüpfenden Theorien und Hypothesen um-

(1) Chem. News **44**, 209. — (2) Ann. Chem. **209**, 277. — (3) JB. f. 1880, 29.

fassend, beschreibt Er zunächst Versuche über das Verhalten von Chlor bei Gelbgluth. Als dasselbe in einem Porcellangefäſs von Bayeux auf die höchste Gluth des Perrot'schen Ofens erhitzt wurde, lieſsen sich stets kleine Mengen von reinem Sauerstoff erhalten, wie dieſs schon früher von V. und C. Meyer beobachtet worden war. Da das zu diesen Versuchen dienende Chlor vorher durch Anwendung eines complicirten, aber sehr vollkommen wirkenden Trockenapparats von jeder Spur Feuchtigkeit befreit war, so konnte der erhaltene Sauerstoff nicht aus der, dem Chlor anhängenden Feuchtigkeit stammen, sondern er muſste durch die Einwirkung des Chlors auf Bestandtheile des Porcellans entstanden sein. Diese Annahme wurde noch durch Diffusionsversuche gelbglühenden Chlors durch ein Platindiaphragma (1), bei welchen weder Sauerstoff noch ein anderes durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas beobachtet werden konnte, sowie durch Erhitzen des Chlors in einem Platinapparat bis zur Gelbgluth, wobei gleichfalls Sauerstoff nicht auftrat, bestätigt. Auch innen und auſsen glasirte und in einem Schlösing'schen Ofen bis zum Erweichen erhitzte Porcellanröhren von Berliner Porcellan werden beim Hindurchleiten von Chlor nicht angegriffen. Da von den Halogenen das *Jod* die gröſste Dissociationstendenz zeigt resp. bei der niedrigsten Temperatur sich spaltet, so war, wenn entsprechend der Muriumtheorie das Jod, wie die Halogene überhaupt, als eine Sauerstoffverbindung betrachtet werden muſs, die Wahrscheinlichkeit, durch Diffusion Sauerstoff nachweisen zu können, gröſser als bei Chlor und Brom. Der angestellte Versuch gab jedoch auch hier ein negatives Resultat. Züblin hat ferner noch das Verhalten von *Chlor und Brom gegen Kohle* bei heftiger Glühhitze untersucht und ge-

(1) Das zu diesen Versuchen benutzte Diaphragma bestand aus einer Platinröhre, welche in ihrer Länge mit sehr feinen Löchern versehen war. Als einmal dieser Versuch mit einer Röhre von besonders feinen Bohrungen angestellt wurde, wurde die interessante Beobachtung gemacht, daſs diese feinen Durchbohrungen für Luft noch vollkommen permeabel waren, für Chlor dagegen einen hermetischen Verschluſs bildeten, durch welchen dasselbe durchaus nicht zu entweichen vermochte.

funden, dafs bei Anwendung eines Berliner Porcellanrohres in der höchsten Hitze ein reichlicher und constanter Strom von Kohlenoxyd auftritt, indem das Chlor in Gemeinschaft mit der Kohle auf die Kieselsäure wie auf die Thonerde einwirkt und dadurch Kohlenoxyd entbindet. Wendet man jedoch eine Platinröhre an, so wird weder Kohlenoxyd noch Kohlensäure gebildet. Ganz ähnlich verhält sich auch die Kohle in der glühenden Platinröhre gegen Brom wirkungslos. Trotz den mannigfachst abgeänderten und denkbar günstigsten Bedingungen für die Isolirung von Sauerstoff aus den Halogenen, konnten somit keinerlei Beobachtungen gemacht werden, welche der Annahme eines Sauerstoffgehalts irgendwie zur Stütze dienen könnten.

Potilitzin (1) constatirt im Gegensatz zu Berthelot (2), dafs beim Erhitzen von Chlorkalium mit Brom eine theilweise *Verdrängung des Chlors durch Brom* auch in einer Stickstoffatmosphäre oder im luftleeren Raum stattfindet, und dafs somit die Ursache der Verdrängung des Chlors durch Brom nicht in einer secundären Reaction, veranlafst durch die Gegenwart des Sauerstoffs, sondern in der Natur der aufeinander wirkenden Körper selbst zu suchen sei.

E. Filhol und Senderens (3) haben die *Einwirkung des Schwefels auf Silber-, Blei- und Kupfersalze* untersucht. Läfst man eine Lösung von *Silbersulfat* mit fein vertheiltem Schwefel kochen, so bildet sich Schwefelsilber und Schwefelsäure, was sich aus thermochemischen Gründen voraussehen liefs, indem in der Gleichung $3\,Ag_2SO_4 + S_4 + 4\,H_2O = 3\,Ag_2S + 4\,SO_4H_2$ das erste System links vom Gleichheitszeichen einer Bildungswärme von 761,4 cal, das zweite System rechts vom Gleichheitszeichen einer solchen von 846,6 cal entspricht, somit eine Differenz von + 87,2 cal zu Gunsten des zweiten Systems vorhanden ist. Aus den gleichen Gründen wird auch das *salpeters.*, *essigs.*, *oxals.* und *kohlensaure Silber* durch Schwefel zersetzt. Das *Chlorsilber* erleidet dagegen keine Zer-

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 167 (Corresp.). — (2) JB. f. 1880, 136. — (3) Compt. rend. **93**, 152.

setzung. Wenn man die beiden Systeme : $6\,AgCl + S_4 + 4H_2O = 3\,Ag_2S + 6\,HCl + H_2SO_4$ betrachtet, so findet man für das erste 451,2 cal, für das zweite 454,2 cal, somit als Differenz zu Gunsten des zweiten Systems nur 3,0 cal. Das *Bleisulfat* wird nur sehr langsam, des *Kupfersulfat*, *-nitrat* und *-chlorid* nicht merkbar durch Schwefel zersetzt.

J. Krutwig (1) hat Versuche von W. Spring (2) über die Einwirkung des *trockenen Chlors auf chlorsaures und salpetrigsaures Silber*, nach welchem im ersteren Falle aufser Chlorsilber *Chlorigsäureanhydrid*, im letzteren Falle *Nitrosylchlorid* (NO_2Cl) entstand, nun auch auf *andere Silbersalze anorganischer Säuren* ausgedehnt. Chlor wirkt auf *Silberbromat* schon bei 50° ein; es bildet sich Chlorsilber, Chlorbrom und Sauerstoff, vielleicht indem die intermediäre Verbindung ClO_3Br sich in BrCl und O_3 zerlegt. Aehnlich ist die Einwirkung des Chlors auf *Silberjodat*. Dieselbe findet nur bei höherer Temperatur statt, das Jodat schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit und der Apparat füllt sich bald mit einer dunkelgelben Masse von Jodtrichlorid, das wahrscheinlich aus dem zunächst entstehenden Jodmonochlorid durch das überschüssige Chlor gebildet wird. *Schwefligsaures Silber* zersetzt sich durch Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entweicht Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und es hinterbleibt Chlorsilber. Vermuthlich bildet sich hier auch zuerst SO_2Cl_2. Die Einwirkung des Chlors auf *Silbersulfat* ist keine directe. Erst bei sehr hoher Temperatur nach dem Schmelzen giebt es die gewöhnlichen Zersetzungsproducte durch die Hitze, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff. *Silberchromat* entwickelt mit Chlor bei einer 200° übersteigenden Temperatur Sauerstoff, und im Rückstand finden sich neben Chlorsilber kleine rothe, aus Chromsäure bestehende Krystalle. Beim schwachen Erwärmen von *selenigsaurem Silber* mit Chlor tritt eine heftige Reaction ein; es sublimiren weifse nadelförmige

(1) Ber. 1881, 304. — (2) Bull. de l'acad. roy. de Belgique [2] **39**, Juni 1875 und [2] **46**, Juli 1878. Sind nicht in den Jahresbericht aufgenommen. *C. H.*

Krystalle von Selenigsäureanhydrid und es entweicht Sauerstof
Selensaures sowie *molybdänsaures Silber* werden von Chlo
nicht angegriffen. Auf *übermangans. Silber* wirkt Chlor bei
schwachen Erwärmen stürmisch ein, indem Chlorsilber, Mangan
hyperoxyd und Sauerstoff entstehen.

A. Ditte (1) hat die *Einwirkung der Salzsäure auf ver schiedene Metallchloride* näher untersucht. *Quecksilberchlori* löst sich in salzsäurehaltigem Wasser leichter auf als in reinen Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigender Con centration der Salzsäure zu, wie diefs die folgende Tabell zeigt :

HCl in 100 Thln. Wasser	$HgCl_2$ in 100 Thln. Flüssigkeit
0	6,8
5,6	46,8
10,1	73,7
13,8	87,8
21,6	127,4
31,0	141,9
50,0	148,0
68,0	154,0.

Die Ursache dieser Erscheinung ist darauf zurückzuführen, da sich *Salzsäure mit Quecksilberchlorid* in mehreren Verhältnisse verbinden kann. Wenn man Quecksilberchlorid in Salzsäur löst und die auf — 10⁰ abgekühlte Lösung noch mit Salz säuregas sättigt, so erhält man bei weiterem Abkühlen je nac der Concentration der Flüssigkeit mehr oder weniger gut aus gebildete weifse glänzende Krystalle, welche man nach Ent fernung der Mutterlauge auf einer Porcellanplatte und bei eine Temperatur unter — 5⁰ trocknen kann. Sie schmelzen scho gegen — 2⁰ unter Zersetzung. Ihre Zusammensetzung is $HgCl_2$, $2HCl + 7H_2O$. Sättigt man die Lösung statt be — 10⁰ bei + 5⁰ und setzt man etwas mehr Quecksilberchlori hinzu, so erhält man beim Abkühlen auf 0⁰ dicke kurze farb lose durchsichtige Prismen, welche sich an der Luft zersetze und schon bei wenig höherer Temperatur schmelzen. Sie ent

(1) Ann. chim. phys. [5] **22**, 551; Compt. rend. **91**, 986; **92**, 353.

sprechen der Formel $3\,HgCl_2,\ 4\,HCl + 14\,H_2O$. Setzt man zu der Lösung eine solche Menge Quecksilberchlorid, dafs sich Krystalle bei einer Temperatur von 15° ausscheiden können, so bilden sich grofse lange durchsichtige Prismen oder kleinere Nadeln, welche sich an der Luft zersetzen und undurchsichtig werden und bei etwas erhöhter Temperatur schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $2\,HgCl_2,\ HCl + 6\,H_2O$. Wird die Lösung bei einer zwischen 15 und 40° liegenden Temperatur gesättigt, so bilden sich lange seideglänzende Prismen von der Zusammensetzung $4\,HgCl_2,\ 2\,HCl + 9\,H_2O$. Zwischen 80 und 90° scheiden sich lange sehr feine asbestähnliche Nadeln von der Zusammensetzung $3\,HgCl_2,\ HCl + 5\,H_2O$ aus. Die Existenz dieser Verbindungen gestattet nun, die Vorgänge zu erklären, welche beim Zusammenkommen von Quecksilberchlorid mit Salzsäure bei verschiedenen Graden der Concentration und der Temperatur eintreten werden. Aehnlich wie das Quecksilberchlorid verhalten sich auch andere Chloride, wie *Goldchlorid, Platinchlorid, Wismuthchlorid, Antimonchlorid,* welche mit Salzsäure krystallisirbare und durch Wasser zersetzbare Verbindungen eingehen können. Ein etwas anderes Verhalten zeigt das *Chlorsilber*. Dasselbe ist in reinem Wasser ganz unlöslich; in salzsäurehaltigem Wasser löst es sich dagegen etwas auf und zwar um so reichlicher, je concentrirter die Säure ist; die Löslichkeit wird ferner durch Erwärmen befördert; beim Erkalten krystallisirt reines Chlorsilber wieder heraus und ebenso wird beim Verdünnen mit Wasser wieder Chlorsilber gefällt. Das *Kupferchlorür* Cu_2Cl_2 sowie *Quecksilberchlorür* HgCl verhalten sich ebenso, die Löslichkeit des letzteren ist jedoch selbst in concentrirter Salzsäure eine äufserst geringe. Zu einer dritten Categorie von Chloriden gehören *Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlormagnesium, Kupferchlorid, Kobalt-, Nickel- und Manganchlorür.* Die Löslichkeit dieser Chloride nimmt ziemlich regelmäfsig ab mit zunehmendem Salzsäuregehalt, sie ist gröfser in der Hitze als in der Kälte und immer noch beträchtlich auch in mit Salzsäure gesättigten Lösungen. Aus den concentrirten Flüssigkeiten scheiden sich krystallisirte

Hydrate ab, welche jedoch weniger Krystallwasser enthalten, als die aus reinem Wasser entstehenden Krystalle.

Namen des Salzes	Wässerige Lösung		Lösung bei 12° mit Salzsäure gesättigt	
	Zusammensetzung der Krystalle	in 1000 ccm gelöste Menge	Zusammensetzung der Krystalle	in 1000 ccm gelöste Menge
Chlorcalcium	$CaCl_2$, 6 H_2O	700	$CaCl_2$, 2 H_2O	270
Chlorstrontium . . .	$SrCl_2$, 6 H_2O	500	$SrCl_2$, 2 H_2O	20
Chlormagnesium . .	$MgCl_2$, 6 H_2O	720	$MgCl_2$, 2 H_2O	65
Kobaltchlorür . . .	$CoCl_2$, 6 H_2O	415	$CoCl_2$, 1,5 bis 1 H_2O	205
Nickelchlorür . . .	$NiCl_2$, 6 H_2O	600	$NiCl_2$, H_2O	40
Manganchlorür . . .	$MnCl_2$, 4 H_2O	870	$MnCl_2$, H_2O	190
Kupferchlorid . . .	$CuCl_2$, 2 H_2O	630	$CuCl_2$, H_2O	290

Eine vierte Reihe bilden die Chloride der *Alkalien*, des *Ammoniums*, *Baryums* und *Thalliums*. Ihre Löslichkeit nimmt ebenfalls ab mit steigendem Salzsäuregehalt, dieselbe ist sehr gering in der concentrirten Säure; die aus solchen Lösungen sich abscheidenden Krystalle enthalten niemals Krystallwasser.

Die Abhandlung von H. Baker (1) über gewisse Fälle von *Isomorphismus* bei *Doppelfluoriden* und *Oxyfluoriden* ist auch in Liebig's Annalen übergegangen (2).

Metalloïde.

E. Baumann (3) hat die zur *Unterscheidung des activen Sauerstoffs* (4) d. i. des nicht isolirt darstellbaren, wesentlich mit der von Schönbein als *Antozon* bezeichneten Sauerstoffmodification übereinstimmenden Sauerstoffatoms (O) von dem *Ozon* (O_3) vorhandenen Reactionen um eine neue vermehrt. Die bis jetzt bekannten Unterschiede dieser beiden Sauerstoffmodi

(1) JB. f. 1879, 184. — (2) Ann. Chem. **202**, 229. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. **5**, 244. — (4) Vgl. Löw, JB. f. 1870, 215; Fudakowski, JB. f. 1873, 189; Schaer, Ebendas. S. 190.

ficationen bestehen hauptsächlich in Oxydationserscheinungen, welche nur bei ersterem eintreten, bei letzterem aber nicht. Der active Sauerstoff verbindet sich mit dem inactiven Sauerstoff zu Ozon, welches immer auftritt, wenn seine Bildung nicht durch die Gegenwart anderer leichter oxydirbarer Körper unmöglich gemacht wird. Der active Sauerstoff oxydirt ferner das Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd, was durch Ozon, wie schon Schönbein hervorhob, nicht geschieht. Der active Sauerstoff oxydirt den Stickstoff zu salpetriger und Salpetersäure, was Ozon gleichfalls nicht hervorzubringen vermag. Als neue unterscheidende Reaction dient Ihm die durch activen Sauerstoff mögliche Oxydation des *Kohlenoxyds*, auf welches Ozon, wie schon Remsen u. Southworth (1) gezeigt haben, ohne Wirkung ist. Zur Activirung des Sauerstoffs diente Ihm Phosphor oder der von Hoppe-Seyler (2) vorgeschlagene Palladiumwasserstoff, welcher denselben unter viel einfacheren Bedingungen entstehen läfst, als die bisher zu diesem Zwecke verwendeten ätherischen Oele, wie Terpentinöl, Benzin u. s. w. Er sucht ferner die Frage zu entscheiden, ob die oxydirende Wirkung des Ozons darauf beruhe, dafs es sich in ein Molekül inactiven Sauerstoffs und ein freies Sauerstoffatom spalte, oder ob das Ozon durch directe Uebertragung von Sauerstoff wirke. Seine Versuche, nach welchen beim Ueberleiten einer Mischung von mittelst feuchten Phosphors ozonisirter Luft und Kohlenoxyd über metallisches Eisen eine Zerstörung des Ozons aber keine Kohlensäurebildung stattfand, scheinen Ihm gegen das Auftreten von activem Sauerstoff bei der Zerlegung des Ozons zu sprechen. Damit stimmt auch die von Berthelot (3) gemachte Beobachtung, dafs bei der Zerlegung von Ozon durch Barytwasser in Gegenwart von Stickstoff keine Spur von Stickstoffoxyden gebildet werde, sowie das von Remsen und Southworth constatirte Nichtauftreten von Kohlensäure bei der gleichen, bei Gegenwart von Kohlenoxyd stattfindenden Zersetzung des Ozons überein. Dagegen läfst sich allerdings die

(1) JB. f. 1875, 183. — (2) JB. f. 1879, 189. — (3) JB. f. 1877, 226.

bei der Zersetzung des Ozons häufig beobachtete Bildung von Wasserstoffhyperoxyd (1) zu Gunsten der ersteren Annahme anführen, doch läfst sich hier in manchen Fällen die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds durch das gleichzeitige Auftreten leicht oxydirbarer Körper, welche ihrerseits die Activirung des Sauerstoffs veranlassen, erklären. Schliefslich bespricht Er die Bedeutung des activen Sauerstoffs für die physiologischen Oxydationen und kritisirt die von Nencki (2) dagegen erhobenen Einwände.

A. H. Mason (3) macht eine ausführliche Beschreibung der Darstellung, Eigenschaften und Anwendung des *Wasserstoffhyperoxyds*, ohne jedoch neue Thatsachen zu bringen.

A. R. Leeds (4) hat nachgewiesen, dafs Palladiumwasserstoff in Berührung mit angesäuertem Wasser *Wasserstoffhyperoxyd* erzeugt und dafs die von Hoppe-Seyler (5) beobachteten Oxydationswirkungen durch nascirenden Wasserstoff auf die vorhergehende Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zurückgeführt werden können. Wie ein directer Versuch zeigte, läfst sich *Benzol* durch Wasserstoffhyperoxyd zu Phenol und Oxalsäure oxydiren.

Derselbe (6) hat in Entgegnung auf die Untersuchungen von Kingzett (7) eine neue Arbeit über die unveränderliche *Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd neben Ammoniumnitrat* bei der Ozonirung völlig gereinigter Luft durch feuchten Phosphor (8) veröffentlicht. Das Resultat derselben fafst Er in folgenden drei Sätzen zusammen. Sowohl Ozon als Wasserstoffhyperoxyd und zwar nahezu im Verhältnifs gleicher Moleküle werden bei der Ozonisirung gereinigter Luft durch feuchten Phosphor gebildet. Beide Körper werden entwickelt. Das im Zustande der Suspension befindliche Was-

(1) Vgl. Houzeau, JB. f. 1872, 169 u. 170; A. u. P. Thenard, JB. f. 1872, 170; Engler u. Nasse, JB. f. 1870, 210; Carius, JB. f. 1874, 215. — (2) J. pr. Chem. [2] **23**, 87. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 704. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 1068. — (5) JB. f. 1879, 189. — (6) Chem. News **43**, 97. — (7) JB. f. 1880, 248. — (8) Vgl. JB. f. 1880, 247.

serstoffhyperoxyd kann eine Reihe von Waschflaschen passiren, ohne die geringste Absorption zu erfahren. In dem gewaschenen Gase ist noch dasselbe Verhältnifs zum Ozon vorhanden, wie in dem unmittelbar gebildeten. Neben diesen beiden Körpern wird stets noch eine gewisse Menge von Ammoniumnitrat gebildet, welches in dem Wasser des Ozonisators und der Waschflaschen zurückgehalten wird. Die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds wie die des Ammoniumnitrats ist die Folge der Oxydation durch den nascirenden Sauerstoff, der sich bei der Oxydation des Phosphors durch den atmosphärischen Sauerstoff zunächst bildet und der sich dann mit Sauerstoff zu Ozon, mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd, mit dem Stickstoff der Luft und Wasser zu Ammoniumnitrat vereinigt.

C. T. Kingzett (1) bemerkt dazu, dafs Er die gleichzeitige Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd bei der Phosphoroxydation zugegeben habe, dafs Er es dagegen nicht für möglich halte, dafs Wasserstoffhyperoxyd eine Reihe von Waschflaschen und selbst mit Schwefelsäure gefüllte Trockenröhren unverändert und ohne Absorption passiren könne. Er glaubt, dafs die von Leeds beobachtete Wasserbildung bei Erhitzen des ozonhaltigen Gasstromes, woraus Dieser auf die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd geschlossen habe, auf Versuchsfehler zurückzuführen sei. Auch bezüglich der Erklärung der beim Ozonisiren der Luft mittelst Phosphors oder bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium auftretenden weifsen Nebel hält Er den Beweis, dafs dieselben aus Wasserstoffhyperoxyd bestehen, für nicht erbracht.

Auch E. Schöne (2) wendet sich in einigen Bemerkungen gegen die Untersuchungen von Kingzett (3) über *Wasserstoffhyperoxyd*, besonders gegen die Methode der Bestimmung desselben mittelst Jodkalium in stark saurer Lösung, welche Er für ungenau erklärt. C. T. Kingzett (4) sucht diesen Einwendungen gegenüber die Genauigkeit dieser Methode und be-

(1) Chem. News **42**, 127. — (2) Chem. News **42**, 149. — (3) JB. f. 1880, 248. — (4) Chem. News **42**, 161, 278 (Corresp.).

sonders die Uebereinstimmung der damit und durch Chamäleontitrirung erhaltenen Resultate aufrecht zu erhalten, was eine neue Entgegnung von E. Schöne (1) hervorruft. Zu bemerken ist noch, daſs Kingzett die Abscheidung einer kleinen Menge Jod durch Wasserstoffhyperoxyd aus ganz neutraler Jodkaliumlösung als möglich zugiebt.

Nach A. Lidow (2) läſst sich durch vorsichtiges Eintropfen von Oleonaphta durch ein Capillarrohr in geschmolzenen Schwefel eine schnelle und regelmäſsige *Entwicklung von Schwefelwasserstoff* erzielen.

P. Casamajor (3) empfiehlt zur leichteren *Entwicklung von Schwefelwasserstoff* aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, das Schwefeleisen mit Zinkamalgam in Berührung zu bringen. Auf diese Weise ist es Ihm auch möglich gewesen, aus *Bleiglanz, Kupferkies, Pyriten,* wenn auch langsamer und bald nachlassend, *Schwefelwasserstoff* zu entwickeln.

Bellucci (4) macht auf das starke *Entfärbungsvermögen des Schwefelwasserstoffs* manchen Farbstofflösungen gegenüber aufmerksam. Dasselbe ist für *Lackmus-* und *Indigo*lösungen stärker als das der schwefligen Säure, für andere Farbstoffe (wie z. B. den der Rose) dagegen geringer als das der letztgenannten Säure. Er glaubt, daſs dieses Entfärbungsvermögen darauf beruhe, daſs der durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs sich abscheidende Schwefel eine molekulare, wenig beständige Verbindung mit dem Farbstoff eingehe.

A. Bernthsen (5) hat Versuche über die *Zusammensetzung des unterschwefligs. (hydroschwefligs.) Natriums* (6) ange-

(1) Chem. News **43**, 249. — (2) Ber. 1881, 2712; Ausz. aus J. der russ. chem. Ges. 1881, **1**, 514. — (3) Chem. News **44**, 44; vgl. Skey, JB. f. 1873, 194. — (4) Gazz. chim. ital. **11**, 545; Ausz. aus Atti della R. Accademia dei Lincei, V. **5**, 1879 bis 1881. — (5) Ber. 1881, 438; Ann. Chem. **208**, 142. — (6) Nach dem Vorgange von Roscoe und Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. **1**, 261 u. 291 bezeichnet Er die hydroschweflige Säure Schützenberger's, JB. f. 1869, 204, als unterschweflige Säure, während die frühere „unterschweflige Säure" den Namen „Thioschwefelsäure" erhält. Diese Bezeichnung soll auch künftig in dem Jahresbericht eingehalten werden.

stellt. In der rohen, durch Einwirkung von Zink auf saures schwefligs. Natrium entstandenen Hyposulfitlösung wurde durch Zusatz von Chlorbaryum unter Luftabschlufs schweflige Säure und Schwefelsäure entfernt, so dafs nur noch die salzs. und unterschwefligs. Salze des Natriums, Baryums und Zinks vorhanden waren. Diese Lösung wird durch Jod in schwefels. Salz verwandelt, wozu für 1 Atom Schwefel als Hyposulfit 3 Atome Jod gebraucht werden. Die Formel des unbekannten *Anhydrids* der unterschwefligen Säure wird somit durch S_2O_3 ausgedrückt. Dasselbe Resultat wird auch aus der zu Kupferoxydulsalz reducirten Menge ammoniakalischer Kupferlösung, durch welche die unterschweflige Säure zu schwefliger Säure oxydirt wird, erhalten. Je zwei Atome Schwefel des Hyposulfits bedürfen zweier Mol. $CuSO_4, 5H_2O$, d. h. ein Atom Sauerstoff ($S_2O_3 + O = 2SO_2$). Endlich berechnet Er aus der quantitativen Bestimmung sämmtlicher in der oben genannten Lösung befindlicher Substanzen, welche als neutrale Salze zugegen sind, dafs 1 Atom Natrium auf 1 Atom Schwefel kommt. Die einfachste Formel des unterschwefligs. Natrons wäre daher SO_2Na, oder wegen des durchgängig zweibasischen Charakters der Sauerstoffsäuren des Schwefels wahrscheinlicher $S_2O_4Na_2$. Seine Bildung wird somit durch folgende Formel ausgedrückt: $4NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$. Die mittelst der schon früher (1) mitgetheilten volumetrischen Bestimmungsmethode (Titration mit ammoniakalischer Kupfersulfat- oder Indigolösung) erhaltenen Zahlen hinsichtlich der Menge des vorhandenen Hyposulfits müssen daher gerade doppelt so grofs genommen werden. Nicht 10 bis 20 Proc., sondern 20 bis 40 Proc. reines unterschwefligs. Natron sind in den reinsten Präparaten enthalten. Versuche, durch Abänderungen des Verfahrens die Herstellung des unterschwefligs. Natrons einfacher und ausgiebiger zu machen, führten zu keinem Resultat. Auf zwei Entgegnungen von P. Schützenberger (2), in welchen dieser Seine frühere Formel $HNaSO_2$ aufrecht zu halten ver-

(1) JB. f. 1880, 1146. — (2) Compt. rend. **92**, 875; **93**, 151.

sucht, und namentlich betont, dafs das möglichst gereinigte feste Natriumhyposulfit Wasserstoff enthalte, dafs es aus Natriumdisulfit durch nascirenden Wasserstoff entstehe und durch Sauerstoffabsorption wieder in Disulfit übergehe, dafs ferner die Reductionsfähigkeit des Disulfits = 3 durch die Behandlung mit Zink auf 4, die der schwefligen Säure sogar um die Hälfte erhöht werde, erwiedert Bernthsen (1) und sucht mit Erfolg diese schon früher von Schützenberger (2) zu Gunsten der Formel $NaHSO_2$ angeführten Argumente zu entkräften.

J. T. Dunn (3) hat die *Löslichkeit der schwefligen Säure in concentrirter Schwefelsäure* von 1,840 spec. Gew. bei 15° durch die Gewichtszunahme beim Einleiten der ersteren in die letztere bestimmt, und daraus den Absorptionscoëfficienten bei 760 mm Druck und 17° gleich 28,14 und bei 16° gleich 28,86 berechnet, was von einer Angabe in Lunge's „Handbuch der Sodaindustrie" I. S. 27, worin der Löslichkeitscoëfficient der schwefligen Säure für eine Schwefelsäure von 1,841 spec. Gew. = 5,8 und für eine von 1,839 spec. Gew. = 8,9 angegeben ist, aufserordentlich abweicht.

Nach N. Sokolow und P. Maltschewski (4) erhält man beim allmählichen Zugiefsen einer schwachen Lösung von *Jod in Jodkalium* zu einer eben solchen von *saurem schwefligs. Natrium* aufser Schwefelsäure auch noch circa 20 Proc. *Dithionsäure.*

Nach E. Filhol (5) wirkt *Schwefel auch auf sehr verdünnte Lösungen von Natriummonosulfid* in der Weise ein, dafs sich ein Polysulfid bildet und dafs nur sehr geringe Mengen von Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) (6) entstehen. Es ist diese Thatsache, welche Er an einigen natürlich vorkommenden Schwefelwässern der Pyrenäen experimentell prüfen konnte, für Ihn ein Beweis, dafs sich das durch viel Wasser in Natrium-

(1) Ann. Chem. **208**, 172; Compt. rend. **93**, 74, 412. — (2) JB. f. 1869, 204. — (3) Chem. News **43**, 121. — (4) Ber. 1881, 2058; Ausz. aus J. russ. chem. Ges. 1881, **1**, 169. — (5) Compt. rend. **93**, 590. — (6) Siehe diesen JB. S. 160, Anm. 5.

sulfhydrat und Natronhydrat möglicherweise zersetzte Natriumsulfid bei Gegenwart von Schwefel wieder zurückbilde, denn wäre das Natronhydrat im freien Zustande vorhanden, so müfste die Menge des gebildeten Thiosulfats eine viel gröfsere sein, als thatsächlich gefunden wurde. Eine Lösung, welche nur die Elemente des Natriumsulfhydrats enthält, giebt beim Erhitzen mit Schwefel unter Luftabschlufs kein Polysulfid, erst eine solche, welche die Elemente des Natriumsulfids (Na_2S oder NaOH + NaSH) enthält, giebt ein solches.

Die Untersuchung von Toyokichi Takamatsu und Watson Smith (1) über *Pentathionsäure* ist nun auch in einem deutschen Journal veröffentlicht (2).

W. Spring (3) kritisirt in einer ausführlichen Abhandlung die gegen Seine früheren (4), die *Nichtexistenz der Pentathionsäure* beweisenden Untersuchungen vorgebrachten neuen Argumente. Dem Einwand von Pfeifer (5), dafs Er die von Ludwig (6) im krystallisirten Zustande dargestellten Kalium- und Baryumdoppelsalze der Tetra- und Pentathionsäure nicht berücksichtigt habe, begegnet Er durch eine eingehendere Besprechung der Arbeiten Ludwig's. Er zeigt, dafs Dieser die Analyse des sogenannten Kaliumpentatetrathionats durch Erhitzen desselben in einer verschlossenen Röhre ausgeführt und die entstandene schweflige Säure durch Einleiten in Goldlösung, den sublimirten Schwefel durch directe Wägung und drittens die im Rückstand bleibende Schwefelsäure des Kaliumsulfats, somit den Gesammtschwefel in drei Operationen bestimmt habe, von denen wenigstens zwei keinen allzugrofsen Anspruch auf Genauigkeit machen können. Er hebt hervor, dafs Ludwig bei einer directen Bestimmung des Gesammtschwefels in einer Operation durch Oxydation mit Chlor einen Werth erhalten habe, welcher mit dem von Ihm für das tetrathions. Kalium gefundenen vollständig übereinstimme. Was die Zusammensetzung

(1) JB. f. 1880, 259. — (2) Ann. Chem. **207**, 68. — (3) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3] **1**, Nr. 2, (1881). — (4) JB. f. 1878, 205; f. 1880, 258. — (5) JB. f. 1879, 204. — (6) JB. f. 1847 u. 1848, 375.

des Baryumtetrapentathionats anlangt, so ist darauf hinzuweisen, dafs die Lösung desselben sauer reagirte und dafs die von Ludwig zur vollständigen Neutralisation gebrauchte Barytwassermenge einem Gehalt von 2 Proc. freier Tetrathionsäure entsprach, wonach sich das Verhältnifs zwischen Baryum und Schwefel auf 1 : 4,29 reducirt. Auch die von Ludwig in der Wackenroder'schen Lösung bestimmten Verhältnisse des Baryums zum Schwefel, welche zwischen 1 : 5,2225 und 1 : 4,20 schwanken, sind wenig geeignet, für das Vorhandensein einer nach constanten Proportionen zusammengesetzten Pentathionsäure zu sprechen. Bezüglich der Untersuchungen von Stingl und Morawski (1) einerseits und Takamatsu und Smith (2) andererseits, welche beide bei der Analyse der mittelst der Wackenroder'schen Lösung dargestellten Baryumsalze gleichfalls ein das Verhältnifs von Ba : S = 1 : 4 überschreitenden Werth gefunden haben, zeigt Er, dafs Dieselben den überschüssigen Schwefel nicht durch fein vertheiltes Kupfer oder ein anderes Metall, sondern durch Baryumcarbonat oder eine Lösung eines alkalischen Chlorids abgeschieden haben, und dafs unter diesen Umständen auch von Ihm ein gröfseres Verhältnifs des Schwefels zum Baryum 4,52 : 1 und nach längerem Stehen sogar 4,68 : 1 aufgefunden werden konnte. Er ist jedoch der Ansicht, dafs diefs nur daher rühre, dafs eine Lösung der Tetrathionsäure im Stande sei, Schwefel aufzulösen, und Er bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme durch directe Versuche, aus denen hervorgeht, dafs reine Tetrathionsäurelösung längere Zeit mit gefälltem Schwefel oder sogar Schwefelblumen in Berührung gelassen, in der That Schwefel aufzunehmen vermag, so dafs bei der nachfolgenden Analyse nach der Kefsler'schen Methode mit Quecksilbercyanid, das Verhältnifs von HgS : S bis zu 1 : 1,85 gefunden werden kann. Er constatirt ferner, dafs wenn man eine solche Lösung einige Augenblicke mit Quecksilber schüttelt, sich eine grofse Menge Schwefelquecksilber bildet, und dafs wenn unmittelbar darauf abfiltrirt und das Filtrat mittelst Quecksilbercyanid

(1) JB. f. 1879, 1110. — (2) JB. f. 1880, 259.

analysirt wird, in der Menge des Schwefels eine merkbare Abnahme stattgefunden hat. Trithionsäure läfst sich nach einer solchen Behandlung im Filtrat nicht erkennen. Die reine Tetrathionsäure in der gleichen Weise mit Quecksilber behandelt, giebt nur schwierig kleine Mengen von Quecksilbersulfid. Diese Versuche zeigen, dafs eine saure Lösung der Tetrathionsäure die Fähigkeit besitzt, Schwefel aufzulösen, welcher derselben durch Schütteln mit solchen Körpern, die sich mit ihm verbinden können, entzogen werden kann. Die von Stingl und Morawski angeführte unterscheidende Reaction der Tetrathionsäure und Pentathionsäure, wonach die erstere auf Zusatz von etwas Kalilauge oder Kalkwasser klar bleiben, die letztere aber Schwefel abscheiden soll, stimmt aber ganz gut mit dieser Annahme überein. Des Weiteren zeigt Er, dafs auch die von diesen Forschern bei der Zersetzung der Pentathionsäure durch Schwefelwasserstoff : $H_2S_5O_6 + 5H_2S = 10S + 6H_2O$ in einem Fall erhaltene Schwefelmenge dieser Gleichung nicht entspricht, sondern besser mit der Schwefelmenge übereinstimmt, die bei der gleichen Zersetzung der Tetrathionsäure : $H_2S_4O_6 + 5H_2S = 9S + 6H_2O$ resultirt, und dafs in einem anderen Fall, wo eine bessere Uebereinstimmung erzielt wurde, diefs daher rührt, dafs der gewogene Schwefel nicht rein war, sondern von dem zur Fällung verwandten Chlorcalcium noch kleine Mengen mufste enthalten haben. In ähnlicher Weise zeigt Er auch gegenüber den Einwendungen von Takamatsu und Smith, dafs manche der in den beiderseitigen Angaben vorhandenen Widersprüche sich dadurch erklären lassen, dafs wichtige Vorbedingungen in verschiedener Weise erfüllt worden sind. Es gilt diefs besonders für die von Ihm aufgefundene Bildung der unterschwefligen Säure HSO_2 (1), welche Er erhielt, als Er bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure die letztere in geringem Ueberschufs vorwalten liefs, während Takamatsu und Smith den Schwefel-

(1) Spring gebraucht noch die Formel H_2SO_2, vgl. dagegen diesen JB. S. 161.

wasserstoff im Ueberschufs anwandten, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr zu bemerken war. Er hat durch wiederholte Versuche nachgewiesen, dafs erstens die Wackenroder'sche Lösung bei Vorwalten der schwefligen Säure Indigolösung entfärbt; zweitens, dafs auch bei Einwirkung von Wasserstoffdisulfid H_2S_2 auf SO_2 die Bildung von Tetrathionsäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer Indigosolution entfärbenden Lösung stattfindet; drittens, dafs auch beim Einleiten von SO_2 in Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ eine Lösung entsteht, welche Schwefel suspendirt enthält und Indigo entfärbt; viertens, dafs bei einer durch Indigo blau gefärbten Lösung von $K_2S_2O_3$ auf Zusatz von wässeriger schwefliger Säure während der Fällung des Schwefels Entfärbung eintritt; und fünftens, dafs bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach saure Lösung von KSO_2 (1) die Flüssigkeit sich merkbar erhitzt und eine reichliche Fällung von Schwefel stattfindet und dafs dann das Entfärbungsvermögen der ursprünglichen Flüssigkeit nicht mehr vorhanden ist. Diese Erscheinungen aber ohne Schwefelabscheidung treten noch viel rascher ein, wenn man eine mit kohlens. Alkali neutralisirte Lösung von KSO_2 (1) anwendet. Auf Zusatz von Alkohol wird eine concentrirte Lösung von Kaliumthiosulfat $K_2S_2O_3$ abgeschieden. Er hat bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des freien Schwefels gegen Hyposulfite (Hydrosulfite) untersucht und nachgewiesen, dafs derselbe ohne die geringste Wirkung ist. Auch eine Lösung der schwefligen Säure in Wasser, wenn sie im Licht dargestellt wurde, besitzt ein geringes Entfärbungsvermögen für Indigolösung. Die von Ihm aufgefundene und auch von Takamatsu und Smith bestätigte Thatsache, dafs sich aus der Wackenroder'schen Lösung beim Schütteln mit Aether die Tetrathionsäure entziehen läfst und dafs die ätherische Lösung beim Neutralisiren mit KOH ein Salz ohne Abscheidung von Schwefel liefert, scheint Ihm ein besserer Be-

(1) Spring gebraucht die Formel $KHSO_2$, vgl. dagegen diesen JB. S. 161.

weis dafür zu sein, dafs die Pentathionsäure nur eine Lösung von Schwefel in Tetrathionsäure ist, als dafs, wie Takamatsu und Smith annehmen, eine Zerstörung der Pentathionsäure durch den Aether stattgefunden habe. Gegen die neue synthetische Bildung der Pentathionsäure, welche Takamatsu und Smith in der Reaction einer jodhaltigen Jodwasserstoffsäure auf Bleithiosulfat aufgefunden haben wollen, spricht Er sich ebenfalls sehr entschieden aus, indem Er ausführt, dafs sich, wie schon Persoz vor 40 Jahren gefunden habe, unter diesen Umständen zuerst freie Thioschwefelsäure bilde, und dafs sich diese in Schwefel, schweflige Säure und in die Wackenroder'sche Lösung zersetze, und dafs die Gegenwart des freien Jods dazu dienen könne, die $H_2S_2O_3$ im Moment ihrer Bildung zu Tetrathionsäure, die SO_2 zu Schwefelsäure zu oxydiren. Versuche, die Pentathionsäure auf einem anderen synthetischen Wege darzustellen, führten ebenfalls zu keinem Resultat. Er hatte schon früher (1) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von SCl_2 auf Kaliumsulfit trithions. Kalium sich bilde. Wie Er jetzt findet, entsteht bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf K_2SO_3 tetrathions. Kalium (2). Nach Analogie mit diesen Reactionen sollte man erwarten, dafs bei der Einwirkung von SCl_2 auf $K_2S_2O_3$ pentathions. und von S_2Cl_2 sogar hexathions. Kalium sich bilde. Er hat diese Versuche ausgeführt, konnte aber nur als schwefelreichste Verbindung tetrathions. Kalium in dem Reactionsproduct auffinden. Zum Schlusse stellt Er noch 50 Analysen der Wackenroder'schen Lösung und der daraus dargestellten Salze, welche von den verschiedensten Forschern ausgeführt worden sind, zusammen und macht darauf aufmerksam, dafs das Verhältnifs $H_2 : S_5$ nur zweimal genau erreicht, 5 mal überschritten und 43 mal dagegen nicht erreicht worden ist. Er constatirt, dafs es bis jetzt noch nicht möglich gewesen war, ein reines

(1) JB. f. 1873, 210. — (2) Die früheren mifslungenen Versuche finden ihre Erklärung in dem Umstande, dafs K_2SO_3 auf $K_2S_4O_6$ unter Bildung von Di- und Trithionat einwirkt und daher ein Ueberschufs von K_2SO_3 vermieden werden mufs.

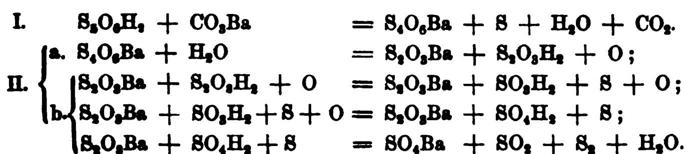
Salz der Pentathionsäure (1) darzustellen und daher einer solchen Verbindung der bestimmte chemische Charakter mangele, indem wohl Salze existiren, deren Säuren nicht im isolirten Zustande zu erhalten sind; der umgekehrte Fall dagegen bis jetzt nicht vorliege.

V. Lewes (2) ist es gelungen, *krystallisirbare Salze der Pentathionsäure* in folgender Weise darzustellen. Die Wackenroder'sche Lösung wurde zur Hälfte mit Barythydrat neutralisirt, filtrirt und die klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Nach längerem Stehen schieden sich zuerst feine nadelförmige Krystalle aus, welche aus tetrathions. Baryt mit 3 Mol. Krystallwasser bestanden; aus der Mutterlauge wurden nach weiterem Stehen dünne rechtwinkelige Tafeln, gemischt mit kleinen länglichen rectangulären Krystallen erhalten, welche einem Gemenge von tetra- und pentathions. Baryt entsprachen, und aus der hierbei resultirenden Mutterlauge wurde eine dritte Krystallisation abgeschieden, welche nur noch aus diesen letzteren kleinen rectangulären Krystallen bestand. Die Zusammensetzung dieser Kryställchen entsprach dem *pentathions. Baryum* $BaS_5O_6 + 3H_2O$. Auf ähnlichem Wege läſst sich ein in rectangulären Prismen krystallisirendes, an Krystallwasser reicheres Salz erhalten. Im trockenen Zustand zersetzt es sich schon wenig unter 100° in Baryumsulfat, schweflige Säure, Schwefel und Wasser : $BaS_5O_6 . 3H_2O = BaSO_4 + SO_2 + S_3 + 3H_2O$. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und kann, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, damit gekocht werden. Starke Kalilauge zersetzt es unter Bildung von Baryumsulfit, von Thiosulfaten und Abscheidung von Schwefel. Silbernitrat erzeugt einen gelben, am Licht sich dunkel färbenden, Quecksilberoxydulnitrat einen citronengelben, Quecksilberchlorid einen weiſsen Niederschlag, ammoniakalische Silberlösung eine braunviolette Färbung. Auf analoge Weise lassen sich auch krystallisirbare

(1) Vgl. die folgende Mittheilung. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 68; Chem. News **43**, 41.

Kaliumsalze der Pentathionsäure mit 1 und 2 Mol. Wasser erhalten.

Auch Th. Curtius (1) hat Untersuchungen über die in der Wackenroder'schen Lösung enthaltene *Pentathionsäure* angestellt, und findet entgegen den Angaben von Takamatsu und Smith (2), welche eine Umwandlung der Pentathionsäure in Tetrathionsäure durch Einwirkung von Carbonaten oder Hydraten der Alkalien und Erden bezweifeln, und in Uebereinstimmung mit Stingl und Morawski (3), welche bei der Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit Calciumcarbonat tetrathions. Kalk erhielten, dafs in der That die in der genannten Lösung enthaltene Pentathionsäure unter dem Einflufs des kohlens. Baryts oder anderer Erdalkalien Schwefel abspaltet und quantitativ in die wässerige Lösung eines tetrathions. Salzes übergeht. Diese Lösung erleidet jedoch, längere Zeit sich selbst überlassen, schneller durch Erwärmen eine tiefer eingreifende Zersetzung in Schwefel, thioschwefels., schwefligs. und schwefels. Salze. Die Endproducte der Reaction sind Schwefel, schwefels. Salze und schweflige Säure. Von dieser Zersetzung kann man sich durch folgende Gleichungen Rechenschaft geben :



$$\text{I.}\quad S_5O_6H_2 + CO_3Ba = S_4O_6Ba + S + H_2O + CO_2.$$

$$\text{II. a.}\quad S_4O_6Ba + H_2O = S_2O_3Ba + S_2O_3H_2 + O;$$

$$\text{II. b.}\quad \begin{cases} S_2O_3Ba + S_2O_3H_2 + O = S_2O_3Ba + SO_3H_2 + S + O; \\ S_2O_3Ba + SO_3H_2 + S + O = S_2O_3Ba + SO_4H_2 + S; \\ S_2O_3Ba + SO_4H_2 + S = SO_4Ba + SO_2 + S_2 + H_2O. \end{cases}$$

Fügt man zu der nachweislich nur tetrathions. Baryt enthaltenden Lösung Alkohol, so entsteht sofort ein reichlicher flockiger Niederschlag, welcher für pentathions. Baryt gehalten und auch von Lenoir (4) analysirt und als solcher beschrieben wurde. Derselbe besteht jedoch aus thioschwefels. Baryt und läfst sich durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol rein und als ein seideglänzendes zartes Gewirr feiner Nadeln

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 225. — (2) JB. f. 1880, 259 und dieser JB. S. 163. — (3) JB. f. 1879, 1110. — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 375.

oder bei geringerem Alkoholzusatz in schön ausgebildeten rectangulären Krystalltäfelchen erhalten, welche nach Rosenbusch sich als rhombisch von scheinbar hemimorphem Habitus mit zwei vollkommenen Spaltungsrichtungen nach dem Makro- und Brachypinakoïd erwiesen. Die den tetrathions. Baryt enthaltende Lösung verhält sich nach diesen Beobachtungen anders als die auf anderem Wege gewonnenen tetrathions. Salze. Er vermuthete daher, dafs die beiden Tetrathionsäuren nicht identisch sind, und suchte diefs durch Darstellung von Salzen aus der Wackenroder'schen Lösung und genauere Vergleichung derselben zu begründen. Es ist Ihm auch wirklich gelungen, eigenthümliche (?) Salze mit schwächerer Basis krystallisirt zu erhalten. Neutralisirt man die Wackenroder'sche Lösung mit kohlens. Zink und setzt zu der vom Schwefel und überschüssigem kohlens. Zink abfiltrirten Lösung ein gleiches Volumen Säure hinzu, so erhält man nach Trennung des sich aufs Neue abscheidenden Schwefels eine klare Lösung, welche bei niederer Temperatur verdampft einen Syrup bildet, der bei weiterer Concentration im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die einzelnen Krystalle sind unter dem Mikroskop vollkommen durchsichtig, aber etwas gelblich; sie sind wahrscheinlich rhombisch. Dampft man die Lösung des Zinksalzes rasch ein, so tritt bei stark vorgeschrittener Concentration eine explosionsartige Zersetzung in Schwefel, Zinksalze, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff ein. Ein *Didymsalz* liefs sich analog in kleinen harten sandigen durchsichtigen rosenrothen Krystallen (rhombisch ?) mit stark spiegelnden Flächen, ein *Mangansalz* als blafsrothes, etwas zerfliefsliches Krystallpulver erhalten. Sämmtliche Salze lösen sich ohne Zersetzung in Wasser und lassen sich unverändert aufbewahren, zerfallen aber schon unter 100°, wobei sich Schwefel abscheidet, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entwickelt. Mit den von Lewes (1) gefundenen Salzen, welche keinen Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung liefern, sind sie nicht identisch.

(1) Dieser JB. S. 168.

H. Schulze (1) theilt eine neue Methode zur *Darstellung von Sulfurylchlorid* mit, darin bestehend, dafs die mit *Campher* zu einer Lösung vereinigte schweflige Säure sich mit eingeleitetem Chlorgas zu Sulfurylchlorid vereinigt. Die Wirkung des Camphers ist dabei eine katalytische, noch nicht erklärbare, ähnlich wie die der Essigsäure bei der von Melsens (2) beobachteten Bildung von Sulfurylchlorid beim Einleiten von Chlor und schwefliger Säure in Essigsäure. Auch die *Ameisensäure* ist nach Seinen Versuchen im Stande, die Verbindung des Chlors mit der schwefligen Säure zu vermitteln. Die Wirkung dieser Körper beruht nicht darauf, dafs die schweflige Säure gelöst und verflüssigt wird, denn andere Lösungsmittel für schweflige Säure, wie Aethylalkohol und Aceton, oder wie Schwefelsäureanhydrid oder Sulfurylchlorid, die sich wegen ihrer Indifferenz gegen Chlor noch besser eignen, veranlassen die Bildung von Sulfurylchlorid nicht. Die Annahme, dafs diese Contactsubstanzen durch die vorübergehende Bildung von Chloradditionsproducten und dadurch veranlafste Uebertragung des Chlors auf die schweflige Säure wirken, ist gleichfalls nicht zulässig, da Additionsproducte des Chlors mit Campher, Essigsäure und Ameisensäure nicht nachzuweisen sind. Auch der Umstand, dafs, wenn man den Chlorstrom unterbricht, ehe Uebersättigung eingetreten ist, und das Sulfurylchlorid abdestillirt, man im Rückstand gänzlich unveränderten Campher erhält, spricht gegen dieselbe. Zur Darstellung leitet man abwechselnd schweflige Säure und Chlor in Campher, oder ein Gemenge der beiden Gase über Campherstücke. Es empfiehlt sich, zuerst durch langsames und abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen dem Campher etwa die doppelte Quantität Sulfurylchlorid zuzugesellen, dann vermag die Lösung beide Gase gleichzeitig und auch bei raschem Strom vollständig zu absorbiren. Man hat ferner dafür zu sorgen, dafs das Verhältnifs der Menge des Camphers zu der des Sulfurylchlorids nicht gröfser wird als 1 : 55. Bei

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 168; vorläufige Mittheilung ebendaselbst [2] **23**, 351. — (2) JB. f. 1873, 209.

weiterer Verdünnung des Camphers durch Sulfurylchlorid nimmt dessen Wirksamkeit rasch ab und wird beim Verhältnifs 1 : 100 gleich Null. Die Darstellung der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen auf ähnlichem Wege gelang nicht. Schliefslich seien hier noch einige von Ihm gemachte Bestimmungen der *Löslichkeit der schwefligen Säure und des Chlors* in verschiedenen Körpern erwähnt. Das Absorptionsvermögen des Camphers für schweflige Säure fand Er in naher Uebereinstimmung mit Bineau (1) : 1 Thl. *Campher* löst bei 0° und 725 mm Druck 0,880 Thl. gleich das 308 fache seines Volumens zur Flüssigkeit auf. *Eisessig* absorbirt bei 0° das 0,961fache seines Gewichts oder das 318fache seines Vol.; *Ameisensäure* das 0,821fache seines Gew. oder das 0,351fache seines Vol.; *Aceton* das 2,07fache seines Gew. oder das 589fache seines Vol.; *Sulfurylchlorid* das 0,323fache seines Gew. oder das 187fache seines Vol. schweflige Säure. Das *Sulfurylchlorid* nimmt ferner das 0,136fache seines Gew. oder 71fache seines Vol. *Chlor* auf.

Nach H. Bornträger (2) lassen sich gröfsere *Selenkrystalle* durch Sublimation von amorphem Selen in einer Verbrennungsröhre, welche an ihrem vorderen Ende mit einem Asbestpfropf lose verschlossen und an ihrem hintern Ende zugeschmolzen ist, erhalten. In dem Pfropfen sammeln sich eine grofse Anzahl von Krystallen, welche oft eine Länge von 2 bis 3 mm besitzen.

A. Högbom (3) hat durch Krystallisirenlassen der Lösungen von telluriger Säure und von verschiedenen Metallhydraten oder Carbonaten in Fluorwasserstoffsäure eine Reihe von *Tellurfluoriden* dargestellt. Nur die Doppelsalze des Berylliums, Silbers, Zinks, Kupfers und Nickels konnten nicht erhalten werden. Die Lösungen des Kupfers und Nickels gaben beim Verdunsten stets die einfachen Fluorüre in gut ausgebildeten Krystallen. Wenn das Tellurfluorid im Ueberschufs ist, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $TeFl_4$ +

(1) Ann. chim. phys. [3] **34**, 326; Ann. Chem. Pharm. **60**, 159. — (2) Dingl. pol. J. **242**, 55. — (3) Bull. soc. chim. [2] **35**, 60.

$4H_2O$. Die *Tellurfluoride des Kaliums, Ammoniums* und *Baryums* krystallisiren ziemlich gut, nur werden die Krystalle trübe an der Luft. Auch Wasser scheint sie zu zersetzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel RFl_5Te. — *Ammoniumtellurfluorid* $NH_4Fl_5Te + H_2O$ bildet farblose Prismen, *Kaliumtellurfluorid* KFl_5Te lange farblose Nadeln, *Baryumtellurfluorid* $BaFl_{10}Te_2 + H_2O$ unregelmäfsige Lamellen.

O. Löw (1) hat nachgewiesen, dafs die stark riechende Substanz des *Flufsspaths von Wölsendorf*, welche theils einem Gehalt an unterchlorigs. Kalk (Schafhäutl) (2), oder Ozon (Schrötter) (3), oder Antozon (Schönbein) (4) zugeschrieben wurde, nichts anderes als *freies Fluor* ist, welches seine Entstehung der Dissociation eines beigemengten Fluorids, wahrscheinlich des *Certetrafluorids*, verdankt. Durch Ausziehen des fein gepulverten Minerals mit ammoniakhaltigem Wasser und Eindampfen des mit etwas Natriumcarbonat versetzten Auszugs wurde ein Rückstand erhalten, welcher beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure Glas stark corrodirte.

Auch B. Brauner (5) discutirt die Frage über das Vorkommen und die Bildung des *freien Fluors*. Anknüpfend an die Beobachtung von Varenne (6), welcher es durch Behandlung des Ammoniumfluochromats mit Schwefelsäure erhalten haben will, und die obige Mittheilung von O. Löw bemerkt Er zunächst, dafs über das *Certetrafluorid* bis jetzt gar keine Angaben existiren und dafs Er dasselbe zuerst dargestellt habe. Wenn man dieses Certetrafluorid $CeFl_4 + H_2O$ oder sein Kaliumdoppelsalz $3KFl, 2CeFl_4 + 2H_2O$ anfangs gelinde, um das Wasser auszutreiben, dann stärker erhitzt, so beobachtet man allerdings ein Gas von einem dem Chlor oder der unterchlorigen Säure in hohem Grade ähnlichen Geruch, der auf die Respirationsorgane höchst nachtheilig wirkt. Auch das wasserfreie Bleitetrafluorid sowie dessen Kaliumdoppelsalz geben ein Gas von ungemein chlorähnlichem Geruch. Auf die Frage, ob dieses

(1) Ber. 1881, 1144. — (2) JB. f. 1858, 738. — (3) JB. f. 1860, 58. — (4) Ebendas. Anmerk. — (5) Ber. 1881, 1944. — (6) JB. f. 1880, 315.

riechende Gas Fluor ist oder nicht, will Er erst später zurückkommen.

O. Löw (1) bemerkt dazu, dafs das *Cerfluorid* schon von Berzelius als gelbes unlösliches Pulver erhalten worden sei, und dafs bei der schon längst bekannten Thatsache, der leichten Dissociation des Cerchlorids in Chlorür und Chlor, ein Analogieschlufs auf das Fluorid gerechtfertigt sei. Auch der chlorähnliche Geruch des freien Fluors habe nichts Auffallendes.

Berthelot (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die bei der Darstellung des *Chlors* aus Manganhyperoxyd und Salzsäure stattfindenden Vorgänge ausführlicher veröffentlicht.

Nach K. Garzarolli-Thurnlackh (4) ist die bisher für *Chlorigsäureanhydrid* (Chlortrioxyd) gehaltene gasförmige Verbindung, gleichgiltig ob dieselbe nach der Methode von Millon (5), Schiel (6) oder Carius-(7)Brandau (8) dargestellt wurde, ebenso wie das *Euchlorin* (9) nichts anderes als ein *Gemenge von Unterchlorsäure mit freiem Chlor resp. Sauerstoff*. Das Verhältnifs der Ausdehnung, welche das Gas bei seiner Zersetzung erfährt, zum Volumen des freigewordenen Sauerstoffs ist fast genau 1 : 2, während das reine Chlortrioxyd ein Verhältnifs wie 1 : 1 erfordert; ein Verhältnifs, das auch durch die Gegenwart von freiem Chlor nicht geändert würde. Das nach Spring (10) durch Einwirkung von Chlor auf Silberchlorat entstehende grüngelbe Gas entspricht zwar der Zusammensetzung Cl_2O_3, da aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs das zur Entfernung des freien Chlors angewandte Quecksilberchlorür nicht alles Chlor absorbirt hat, aufserdem auch noch ein Gemenge von Chlormonoxyd und Chlordioxyd ($Cl_2O + 4\,ClO_2 = 3\,Cl_2O_3$) vorliegen kann, so ist eine erneute Untersuchung dieses Gases nach der oben befolgten Methode nothwendig geworden.

(1) Ber. 1881, 2441. — (2) Ann. chim. phys. [5] **22**, 464; Bull. soc. chim. [2] **35**, 661. — (3) JB. f. 1880, 262. — (4) Ber. 1881, 28; Ann. Chem. **209**, 184. — (5) Ann. Chem. Pharm. **44**, 232; **46**, 287; J. pr. Chem. [1] **29**, 401. — (6) JB. f. 1858, 101; f. 1859, 97. — (7) JB. f. 1867, 644. — (8) JB. f. 1869, 217. — (9) Vgl. Pebal, JB. f. 1875, 166. — (10) Dieser JB. S. 153.

Derselbe hat in Gemeinschaft mit K. v. Hayn (1) einige *Salze der chlorigen Säure* untersucht. Zur Darstellung des *Kaliumsalzes* $KClO_2$ wurde eine sorgfältig vor dem Licht geschützte Unterchlorsäurelösung (2) mit der nöthigen Menge Kalilauge versetzt und nach erfolgter Entfärbung im Vacuum bei 45° bis 50° eingedampft. Die vom ausgeschiedenen Chlorat befreite Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt, um Kaliumcarbonat abzuscheiden, und die alkoholische Lösung im Vacuum verdunstet und fractionirt krystallisirt. Es bildet lange dünne zerfließliche Nadeln. Das *Silbersalz* $AgClO_2$ und *Bleisalz* $Pb(ClO_2)_2$ scheiden sich als gelbe Niederschläge beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Blei- und Silbernitrat aus. Das erstere löst sich in heißem Wasser und scheidet sich in gelben oder grünlichgelben Schuppen aus, am Sonnenlichte färbt es sich weiß; mit Schwefelblumen zerrieben entzündet es sich; schweflige Säure wandelt es rasch in Chlorsilber um, verdünnte Schwefelsäure entwickelt ein Gas von Farbe und Geruch der Unterchlorsäure. Das *Bleisalz* ist in heißem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen glänzenden gelben Nadeln aus. Gegen Schwefel und Schwefelsäure verhält es sich wie das Silbersalz. Mit überschüssiger trockener Soda gemengt und erwärmt entwickelt sich Unterchlorsäure. Es löst sich in Kalilauge vollkommen klar; schweflige Säure scheidet aus dieser Lösung Bleisulfat ab.

G. Schacherl (3) hat, nachdem Er sich überzeugt hatte daß eine Bestimmung der Tension des Unterchlorsäuredampfes für verschiedene Temperaturen in Folge fortschreitender Zersetzung unmöglich ist, den *Siedepunkt der Unterchlorsäure* direct zu 9,9° unter 730,9 mm Druck bestimmt, und dadurch die Angaben von Pebal (4) (+ 9,5°) gegenüber denen von Millon (5) (+ 20 oder 32°) bestätigt. Durch Abkühlung auf 8,9° konnte sie

(1) Ann. Chem. **209**, 203. — (2) Die Unterchlorsäure wurde nach der Methode von Schacherl (siehe unten) dargestellt. Der Gehalt einer wässerigen Lösung an derselben wurde durch Oxydation von Eisenvitriol und Zurücktitriren mittelst Chamäleonlösung ermittelt. — (3) Ann. Chem. **206**, 68. — (4) JB. f. 1875, 166. — (5) Ann. Chem. Pharm. **44**, 232; **46**, 287; J. pr. Chem. [1] **29**, 401.

wieder in flüssiger Form erhalten werden. Die Unterchlorsäu somit ohne Explosion destillirbar, vorausgesetzt, daſs die B rung mit organischen Substanzen wie Kautschuk oder gänzlich vermieden wird. Die Unterchlorsäure wurde nacl Methode von Calvert und Davies (1) mit der Modific dargestellt, daſs dem Gemenge von Kaliumchlorat und Oxal verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser) zuge wurde, wodurch die Entwicklung des Gases regelmäſsige sich geht.

Nach E. Fürst (2) wird wie durch Untersalpeter auch durch *Unterchlorsäure* das übermangans. Kali red Es bildet sich braunes Manganhyperoxyd und *Chlorsäure*. Einwirkung erfolgt streng nach der Gleichung : $3 ClO_2 + Mr$ $+ H_2O = MnO_2 + KClO_3 + 2 HClO_3$.

F. W. Fletscher (3) unterwirft die verschiedenen Meth der *Bromwasserstoffdarstellung* einer eingehenden Kritik.

A. Harding (4) stellt *Bromwasserstoffsäure* aus Bron Wasserstoff dar, indem Er die gemengten Gase durch glühende Platinröhre leitet. Hinsichtlich des dazu verwen Apparats, der sich auch mit einigen Modificationen für V sungszwecke eignet, aber ohne die beigegebene Zeichnung gut beschreiben läſst, muſs auf die Abhandlung verwi werden. Er hebt ferner die Eigenschaften der Bromwasser säure, sowohl alle Schwefelverbindungen der Metalle, auch viele regulinischen Metalle, wie Quecksilber, Kupfer, zu lösen, hervor, welche sie zu einem werthvollen Reagens analytische Zwecke machen. (Siehe den analytischen T dieses Berichts.)

G. S. Johnson (5) hat beim Darüberleiten eines *Geme von Wasserstoff und Stickstoff über Platinschwamm die Bil von Ammoniak* wahrgenommen. Genauere Beobachtungen diese *Synthese des Ammoniaks* lieſsen Ihn (6) erkennen, daſs der bei niederer Temperatur dargestellte Stickstoff (z. B.

(1) JB. f. 1858, 101. — (2) Ann. Chem. **206**, 75. — (3) Phar Trans. [3] **12**, 329. — (4) Ber. 1881, 2085. — (5) Chem. Soc. J. **39**, — (6) Ebendas. **39**, 130; Chem. News **43**, 42.

Ammoniumnitrit) die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, dafs dagegen der bei hoher Temperatur dargestellte oder vor der Mischung mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre hindurchgegangene Stickstoff diese Fähigkeit nicht mehr besitzt. Da in beiden Fällen ein absolut reiner Stickstoff in Anwendung kam, so ist Er geneigt, dieses verschiedene Verhalten durch die Annahme *zweier allotropischer Modificationen des Stickstoffmoleküls* zu erklären (1).

L. T. Wright (2) hat, veranlafst durch eine frühere Beobachtung, dafs beim Kochen einer Ammoniumnitritlösung, wenn dieselbe eine gewisse Concentration erreichte, stets ein erheblicher Verlust zu bemerken war, die *Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chlorammonium* in siedender wässeriger Lösung näher untersucht. Es zeigte sich dabei, dafs in dem Destillat stets grofse Quantitäten von freiem Ammoniak und eine beträchtliche Menge von Ammoniumnitrit vorhanden waren, dafs somit die Reaction eine complicirtere ist, als sie gewöhnlich durch die Gleichung : $NH_4Cl + KNO_2 = N_2 + KCl + 2H_2O$ ausgedrückt wird. Er fand sich ferner veranlafst, den Versuch von Johnson (3) über die *Synthese von Ammoniak* aus Stickstoff und Wasserstoff zu wiederholen und ist dabei zu anderen Resultaten gelangt. Wird der Stickstoff durch Erhitzen von Ammoniumnitrit dargestellt, so lassen sich allerdings immer kleine Mengen von gebildetem Ammoniak erkennen. Die Ursache davon ist jedoch die, dafs der so dargestellte Stickstoff niemals frei von Stickoxyd ist, welches, wie Seine Versuche ergaben, von einer Eisensulfatlösung nicht vollständig absorbirt wird, und welches mit Wasserstoff in Berührung mit Platinschwamm Ammoniak erzeugt. Stellt man den zu dieser Synthese dienenden Stickstoff mittelst Chlorammonium und unterbromigs. Alkalien dar, oder wird der aus Ammoniumnitrit bereitete Stickstoff statt durch Eisenvitriol durch Natriumsulfit, welches das Stickoxyd vollständiger zerstört, geleitet, so werden nur Spuren oder gar

(1) Vgl. die folgende Mittheilung. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 357. — (3) Vgl. die vorstehende Mittheilung.

kein Ammoniak gebildet. Er schliefst daraus, dafs sich reiner Stickstoff mit Wasserstoff auch bei Gegenwart von Platinschwamm nicht verbinde. Auch mit Stickoxydul tritt keine Reaction ein.

D. Tommasi (1) macht darauf aufmerksam, dafs wenn ein *trockenes Gemenge von Kaliumnitrit und Chlorammonium* erhitzt wird, andere Erscheinungen eintreten, als wenn man die beiden Salze in wässeriger Lösung erhitzt, in welchem Falle nur Wasser und Stickstoff als Zersetzungsproducte auftreten. Schmilzt man 10 g Kaliumnitrit in einem Porcellantiegel und bringt man dann eine kleine Menge Chlorammonium dazu, so beginnt dieses Salz mit wechselnder Geschwindigkeit zu rotiren, fängt dann Feuer und verbrennt mit purpur-violetter Flamme, welche von einer schwachen Detonation begleitet ist; es verhält sich somit genau so, wie wenn eine Kaliumkugel auf Wasser verbrennt. Mit *Ammoniumsulfat* ist die Erscheinung noch überraschender; nur sehr kleine Mengen dürfen angewandt werden, wenn das Experiment wegen der umhergeschleuderten Masse nicht gefährlich werden soll. Die Producte der Reaction sind Kaliumchlorid bezw. -sulfat, Ammoniak, salpetrige Dämpfe und wahrscheinlich auch Stickstoff. *Ammoniumnitrat* in Berührung mit geschmolzenem Kaliumnitrit verursacht bemerkenswerthe Feuererscheinungen. Besteht das Ammoniumnitrat aus kleinen Krystallen, so werden eine Anzahl phosphorescirender Punkte gebildet; besteht es aus einem einzigen Krystall, so bildet sich eine Kugel, welche von einem phosphorescirenden Ring umgeben ist und mit grofser Heftigkeit rotirt, um schliefslich unter prächtigem Aufflammen zu explodiren.

J. M. Eder (2) macht über die Eigenschaften des *Bromammoniums* folgende Angaben. Spec. Gew. bei 15° 2,3270 im krystallisirten, 2,3394 im sublimirten Zustand. Es verändert sich am Licht und an der Luft, wird gelb und enthält dann Bromwasserstoff und etwas freies Brom; beim Lösen von 25 g Salz in 50 g Wasser betrug die Temperaturerniedrigung 16,2°. 1 Thl. Salz löst sich :

(1) Chem. News **43**, 241. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 1284.

bei	10°	16°	30°	50°	100°
in	1,51	1,39	1,23	1,06	0,78 Thln. Wasser.

In starkem Alkohol (0,806 spec. Gew.) löst sich 1 Thl. Bromammonium bei 15° in 32,3, bei der Siedetemperatur in 9,5 Thle. auf. Von Aether sind 890 Thle. erforderlich. Lösungen von Bromammonium hatten bei einem Procentgehalt :

an NH_4Br :	5	10	15	20	30	41,09,
das spec. Gewicht bei 15° :	1,0326	1,0652	1,0960	1,1285	1,1921	1,2920.

Die wässerige Lösung spaltet sich leicht in Ammoniak, welches durch einen eingeleiteten Luftstrom fortgeführt werden kann, und Bromwasserstoff, der gröfstentheils gelöst bleibt. Auch bei der Sublimation des trockenen Salzes entweichen bei Beginn Ammoniak, gegen Ende sauer reagirende Dämpfe.

H. W. Bakhuis Roozeboom (1) hat durch Elektrolyse einer concentrirten Lösung des Bromammoniums oder durch Auflösen von Brom in einer gesättigten Lösung dieses Salzes *Ammoniumtribromid* NH_4Br, Br_2 in grofsen säulenförmigen rhombischen oder monoklinen Krystallen von der Farbe des Kaliumdichromats erhalten. Die *Bildungswärme* dieses Tribromids ist ziemlich bedeutend, seine Beständigkeit dagegen sehr gering; schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen auf 50° verliert es sämmtliches freie Brom. In Wasser sind die Krystalle leicht löslich, die Lösung riecht stark nach Brom, das auch bei stärkerer Verdünnung gelöst bleibt, aber durch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform oder beim Hindurchleiten von Luft dieser Lösung entzogen wird. Das Bromammonium kann übrigens noch ein zweites Molekül Br_2 mit deutlich wahrnehmbarer Wärmeentwicklung aufnehmen. Isolirt wurde jedoch dieses *Ammoniumpentabromid* bis jetzt noch nicht.

W. H. Seamon (2) hat durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf trockenes Jod und Absorption des überschüssig aufgenommenen Ammoniaks durch Stehenlassen neben concentrirter Schwefelsäure in gut verschlossenen Gefäfsen *Jod-*

(1) Ber. 1881, 2398. — (2) Chem. News **44**, 188.

ammoniumjodid NH_3J_2 dargestellt. Es ist identisch mit der von Guthrie (1) erhaltenen Verbindung und stellt eine schwarze glänzende, in dünnen Schichten dunkelrothbraune Flüssigkeit von 2,46 spec. Gew. bei 15° dar. Bei — 2° wird es fest, oberhalb 15° wird es langsam, bei 70° rasch zersetzt. In Eisessig, Glycerin, absolutem Alkohol und Aether ist es leicht löslich, weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

L. Troost (2) hat im Anschluſs an Seine (3) früheren Untersuchungen über die Verbindung der Salzsäure mit Ammoniak nun auch entsprechende *Verbindungen des Brom- und Jodwasserstoffs mit Ammoniak* dargestellt. Die erste neue Verbindung des *Bromwasserstoffs mit Ammoniak* ist *Bromwasserstoffdiammoniak*, BrH, $2NH_3$. Die Spannung des Ammoniaks ist bei gleicher Temperatur aber wechselndem Gasvolumen oberhalb der dissociirten Substanz constant. So lange sich noch unzersetzte Substanz vorfindet, kann man das darüber befindliche Ammoniak entfernen, ohne daſs die Spannung sich ändert. Die Dissociationsspannung nimmt aber rasch mit der Temperatur zu, wie folgende Tabelle zeigt :

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 27,0°	90 mm	— 6,5°	245 mm	+ 14,8°	775 mm
— 24,0	110 „	— 3,0	290 „	+ 20,0	1025 „
— 19,0	145 „	+ 0,0	350 „	+ 26,0	1320 „
— 10,0	210 „	+ 9,0	585 „	+ 31,0	1660 „

Die zweite Verbindung enthält 4 Mol. NH_3 auf 1 Mol. HBr. *Bromwasserstofftetraammoniak* schmilzt bei + 6° und zeigt die Eigenschaften der Ueberschmelzung. Rasch abgekühlt erstarrt es erst bei — 20° zu einer krystallinischen durchsichtigen Masse, aus rhomboïdalen Tafeln von der Zusammensetzung BrH, $4NH_3$ bestehend. Die Dissociationserscheinungen sind dieselben wie bei der vorhergehenden Verbindung, in welche es allmählich unter Ammoniakverlust übergeht :

(1) JB. f. 1863, 173. — (2) Compt. rend. **92**, 715; Chem. Centr. 1880, 296. — (3) JB. f. 1879, 209.

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 27°	160 mm	— 5°	405 mm	+ 14,6°	1145 mm
— 23	180 „	0	570 „	+ 19,5	1365 „
— 14,5	240 „	+ 7	840 „	+ 25,0	1600 „
— 9	300 „	+ 9,8	910 „	+ 30,1	1845 „

Die dritte Verbindung, *Brommwasserstoffheptaammoniak* BrH, $7NH_3$, schmilzt gegen — 20° und erstarrt erst wieder bei — 45°, in krystallinischer Form läfst es sich nicht gewinnen. Die Dissociation nimmt mit Erhöhung der Temperatur rascher zu als bei den vorigen :

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 32°	540 mm	— 15°	1045 mm	— 8°	1420 mm
— 25,5°	690 „	— 12	1200 „	— 5	1590 „
— 18,8	900 „	— 10	1280 „	— 2,8	1745 „

Die erste neue Verbindung des *Jodwasserstoffs mit Ammoniak* ist *Jodwasserstoffdiammoniak*, JH, $2NH_3$. Ihre Dissociationserscheinungen sind der Bromwasserstoffverbindung sehr ähnlich. Die Spannung nimmt hier mit der Temperatur sehr langsam zu :

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 27°	10 mm	0°	57 mm	+ 27°	280 mm
— 16	17 „	+ 9	100 „	+ 35	455 „
— 10	27 „	+ 19	180 „	+ 56	1140 „

Die zweite Verbindung, *Jodwasserstofftetraammoniak*, schmilzt bei — 12° und zeigt Ueberschmelzung. Die Dissociationsspannung wächst rascher als bei der vorigen :

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 27°	130 mm	0°	380 mm	+ 19,5°	840 mm
— 19	150 „	+ 9,9	580 „	+ 25,0	995 „
— 9,8	235 „	+ 14,6	700 „	+ 30,0	1160 „

Die dritte Verbindung, *Jodwasserstoffheptaammoniak*, JH, 7 NH_3, schmilzt bei 28°, und zeigt eine mit der Temperatur sehr rasch wachsende Dissociationsspannung :

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 29°	435 mm	— 5°	1035 mm	+ 9,4°	1620 mm
— 21,2	575 "	0	1250 "	+ 11,4	1735 "
— 12,8	770 "	+ 4,7	1415 "	—	—

Die Heptaammoniakverbindungen scheinen übrigens nicht die letzten Glieder dieser Reihen zu sein, die Darstellung noch ammoniakreicherer Verbindungen scheiterte aber an der Schwierigkeit, die sehr niedrigen Temperaturen, welche zu ihrer Bildung nöthig sind, längere Zeit constant zu erhalten.

R. Warington (1) hat die Frage, ob sich beim Verdampfen von Wasser *salpetrige Säure* bilde, welche von Schönbein (2) bejahend, von Carius (3) dagegen verneinend beantwortet worden war, durch neue Versuche zu entscheiden gesucht. Aus denselben ergiebt sich, daſs beim Verdampfen des Wassers in geschlossenen Gefäſsen salpetrige Säure nicht auftritt, daſs dagegen beim Verdampfen von Wasser in offenen Schalen stets salpetrige Säure nachzuweisen ist. Diese salpetrige Säure stammt zum Theil aus den Verbrennungsproducten des als Brennmaterial dienenden Leuchtgases, welches nach Wright (4) bei Gegenwart von Ammoniak beim Verbrennen salpetrige Säure erzeugen kann, theils aber auch aus der umgebenden Atmosphäre. Die Menge der gefundenen salpetrigen Säure war nämlich stets geringer, wenn Dampf zum Heizen angewandt wurde, als wenn das Erhitzen durch eine directe Flamme geschah. Andererseits ergab sich, daſs wenn reines Wasser in einem offenen Gefäſs eben so lange Zeit hingestellt wurde, als

(1) Chem. Soc. J. **39**, 229. — (2) JB. f. 1861, 154. — (3) JB. 1874, 215; vgl. auch Bohlig, JB. f. 1863, 167; Weith und Weber, JB. f. 1874, 218. — (4) JB. f. 1879, 212.

sonst zum Verdampfen einer gleichen Wassermenge nöthig war, sich in demselben gleichfalls salpetrige Säure nachweisen liefs, ohne dafs in diesem Falle eine merkbare Verdampfung stattgefunden hatte. Schliefslich empfiehlt Er als empfindlichstes *Reagens auf salpetrige Säure das Naphtylamin.*

P. Hautefeuille und J. Chappuis (1) haben einige Thatsachen zur Geschichte der *Nitrification* mitgetheilt. Die Annahme von Schönbein, dafs sich Ozon mit Stickstoff verbinde und dadurch Nitrate bilde, ist durch Berthelot (2) widerlegt worden, welcher zeigte, dafs diese beiden Körper sich nicht direct verbinden können, und dafs andererseits die Nitrification durch directe Bildung von Untersalpetersäure sehr bedeutende elektrische Spannungen verlangte, welche nur bei Gewittern vorkommen können. Sie haben nun constatirt, dafs elektrische Ausströmungen, welche stark genug sind, um Ozon in kurzer Zeit zu bilden, aber doch nicht diejenige Spannung erreichen, welche zur Bildung von Untersalpetersäure nöthig ist, eine sehr unbeständige *Sauerstoffverbindung* des *Stickstoffs* entstehen lassen, deren Gegenwart mit Hülfe des Spectroskops nachgewiesen werden kann. Diese Stickstoff-Sauerstoffverbindung liefs sich noch in einem elektrischen Ueberströmungsapparate, dessen concentrische Röhren 2 mm von einander abstanden, mit einem Inductionsstrom von solch schwacher Spannung erhalten, dafs die Bildung von Ozon nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Wird nun die Spannung progressiv vergröfsert, so wächst die Menge dieser Sauerstoffverbindung ziemlich regelmäfsig, ohne dafs die Bildung von Untersalpetersäure bewirkt werden kann. Die Bildung der *Uebersalpetersäure*, wofür Sie diese neue Sauerstoffverbindung des Stickstoffs ansehen, scheint also einem ähnlichen Gange zu folgen wie die des Ozons, besonders wenn man annimmt, dafs die bei sehr hohen Spannungen entstehende Untersalpetersäure das Product einer secundären Reaction ist. Wie die starken Funken weniger Ozon bilden als die dunkle

(1) Compt. rend. **92**, 80, 134. — (2) JB. f. 1877, 226; siehe auch Berthelot, Compt. rend. **92**, 82.

Entladung, weil durch den Funken die Gase auf eine Temperatur gebracht werden, bei welcher das Ozon theilweise zerstört wird, so bildet ein starkes Effluvium oder ein elektrischer Funken zwar Uebersalpetersäure, welche jedoch in Folge der hohen Temperatur rasch in Untersalpetersäure zerfällt. Was diese Zersetzung der Uebersalpetersäure durch die Wärme anlangt, so haben Sie constatirt, dafs sich dieselbe bei jeder Temperatur zersetzt, dafs aber erst bei 130° diese Zersetzung in einigen Augenblicken vollendet ist. Die gleichzeitige Bildung von Ozon und Uebersalpetersäure gestattet einerseits die Annahme, dafs das Gasgemenge durch den Durchgang von Elektricität nicht bis zu dieser Temperatur erhitzt worden ist; andererseits läfst sich aus der Bildung der Untersalpetersäure schliefsen, dafs jene Temperatur überschritten wurde. Welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, ergiebt sich aus den Versuchen, die Sie angestellt haben, um den Inductionsströmen, welche Uebersalpetersäure liefern, durch künstliche Erwärmung die Eigenschaft der Untersalpetersäurebildung zu geben. In einem Falle, in welchem die elektrische Spannung durch einen Funken von 30 mm gemessen wurde, mufste man den ganzen Apparat auf 80° erhitzen, um nach der Bildung der Uebersalpetersäure die der Untersalpetersäure hervorzubringen, in einem andern Fall bei einer Spannung von 70 mm Funkenlänge genügte eine Temperatur von 65°, um diese Zersetzung herbeizuführen. Man kann daher bei einer gegebenen Spannung je nach dem Grade der Erwärmung Ueber- oder Untersalpetersäure hervorbringen. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dafs bei Inductionsströmen von ziemlich schwacher Spannung Salpetersäure als letztes Product der Zersetzung der Uebersalpetersäure auftreten kann. Ehe man jedoch zugeben kann, dafs solche Ströme, wenn sie sich in der Atmosphäre bilden, die Nitrification bewirken können, mufs man zuerst nachweisen, dafs sich der Wasserdampf der Bildung der Uebersalpetersäure nicht hinderlich erweist. Sie haben nun constatirt, dafs die Absorptionsstreifen dieses Körpers sich nicht mehr zeigen in einem Ozon, das mittelst unvollständig getrockneter Luft dargestellt ist. In diesem Falle haben

Sie aber beobachtet, daſs wenn man mehrere Liter Luft bei gewöhnlicher Temperatur durch den Effluviumapparat gehen läſst, sich an dem ringförmigen Innenraum die Wände mit einem sauren Beschlag bedecken, welcher an feuchter Luft stark raucht und der wahrscheinlich aus Salpetersäure besteht. Operirt man mit ganz durch Feuchtigkeit gesättigte Luft oder geradezu in einem Strom von Wasserdampf, indem man den Apparat auf 100° erhält, so lassen sich beträchtliche Mengen von Salpetersäure gewinnen. Die Bildung der Salpetersäure ist daher unter allen diesen verschiedenen Bedingungen möglich; ehe man jedoch eine Anwendung zur Erklärung der Salpeterbildung auf der Erdoberfläche machen kann, müſste man vorher genaue Angaben über die elektrischen Spannungen in denjenigen Theilen der Erdkugel besitzen, in welchen eine besonders intensive Nitratbildung stattfindet.

Berthelot (1) hat beobachtet, daſs wenn man eine Mischung von Sauerstoff und Untersalpetersäure der Wirkung des Inductionsstromes aussetzt, sich das Gemenge entfärbt, indem sich eine Verbindung bildet, welche Er für *Uebersalpetersäure* zu halten geneigt ist. Dieselbe unterscheidet sich von dem Salpetersäureanhydrid dadurch, daſs dieses viel weniger leicht zersetzlich ist und in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt, was bei der neuen Verbindung nicht wahrgenommen werden konnte. Ueberdieſs lassen sich bei der Uebersalpetersäure ganz charakteristische Absorptionsstreifen im Spectroskop wahrnehmen.

H. Goldschmidt (2) bemerkt im Anschluſs an Seine (3) Abhandlung „über die *Unterchlorsalpetersäure* von Gay-Lussac", daſs Ihm eine Untersuchung von W. A. Tilden (4), welche zu ähnlichen Resultaten führte, früher nicht bekannt war, daſs Er jedoch erst durch die von Ihm ausgeführten Dampfdichtebestimmungen und Analysen die Nichtexistenz von $NOCl_2$ vollkommen festgestellt zu haben glaube.

(1) Ann. chim. phys. [5] **22**, 432; Bull. soc. chim [2] **35**, 227. — (2) Ann. Chem. **207**, 120. — (3) JB. f. 1880, 268. — (4) JB. f. 1874, 214.

G. Lunge (1) hat über die *gegenseitige Einwirkung von Stickoxyd und schwefliger Säure mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff* (2) Versuche angestellt. Trockenes Stickoxyd und schweflige Säure wirken nicht aufeinander. Gegenwart von etwas Wasser ergab sofort eine starke Reaction, die nach 24 Stunden beinahe, nach 48 Stunden völlig beendet war. Alles Stickoxyd wird bei überschüssiger schwefliger Säure in *Stickoxydul* umgewandelt; Stickstoff bildet sich nicht. Stickoxyd und schweflige Säure in Berührung mit Schwefelsäure von 1,45 spec. Gew. (schwächste Kammersäure) wirken weder in der Kälte noch in der Wärme auf einander ein. Es findet nur Contraction durch Auflösung von schwefliger Säure in der Schwefelsäure statt. Stickoxydul dagegen wird nicht gebildet. Auch bei Anwendung einer etwas schwächeren Säure von 1,32 spec. Gew. treten höchstens Spuren von Stickoxydul auf. Wirken Stickoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser ein, so tritt stets eine geringe Reduction zu Stickoxydul ein, auch wenn ein Ueberschuſs von Sauerstoff zugegen ist. Bei Gegenwart von Schwefelsäure von 1,32 spec. Gew. zeigte sich keine merkliche Menge von Stickoxydul und Stickstoff. Bei Gegenwart einer Schwefelsäure von 1,45 wurde einmal die Bildung einer geringen Menge Stickoxydul beobachtet, doch darf dieses Resultat möglicherweise auf Versuchsfehler zurückgeführt werden.

E. Demarçay (3) hat Seine (4) Untersuchungen über Verbindungen des *Stickstoffs mit Schwefel* fortgesetzt. Läſst man *Schwefelchlorür* auf *Schwefelstickstoff* in der Wärme einwirken, so bildet sich, wie Er schon früher mitgetheilt hat, eine gelbe voluminöse krystallinische Verbindung S_4N_3Cl. Bringt man dagegen Schwefelchlorür in der Kälte mit festem Schwefelstickstoff in Berührung, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe an, während ein leichtes, intensiv schwarzes krystallinisches Pulver von grünem Metallreflex sich ausscheidet, welchem Er

(1) Ber. 1881, 2196. — (2) Vgl. Weber, JB. f. 1867, 176. — (3) Compt. rend. **93**, 726. — (4) JB. f. 1880, 268.

den Namen *Dithiotetrathiazyldichlorid* $S_6N_4Cl_2$ beilegt. Diese Verbindung giebt auf dem Papier einen carminrothen Strich und ist wenig beständig. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure, es entsteht eine tief rothbraune Lösung, welche sich mehrere Stunden unverändert erhält, ohne dafs es jedoch möglich gewesen wäre, das gebildete Sulfat zu isoliren. Die geringste Temperaturerhöhung scheint es zu zersetzen; Salpetersäure oxydirt es heftig; in Wasser löst es sich theilweise unter Bildung einer gelbbraunen Lösung, welche sich unter Trübung zersetzt, auf Zusatz von Ammoniak aber wieder klar wird, indem vorübergehend eine schöne violette Färbung erscheint. Durch Wärme wird das Chlorid nach der Gleichung : $3S_6N_4Cl_2 = 4S_4N_3Cl + S_2Cl_2$ zerlegt. Wenn man das *Thiazylchlorür* (*Schwefelstickstoffchlorür* SNCl) mit Schwefelchlorür zusammenbringt und die Mischung umschüttelt, so erhält man eine klare Flüssigkeit, welche sich bald bräunt und gelbe, etwas bräunliche, ziemlich voluminöse Krystalle abscheidet, welche die Zusammensetzung $S_3N_2Cl_2$ besitzen und daher als *Thiodithiazyldichlorid* (1) zu bezeichnen sind. Mit Schwefelsäure behandelt geben sie unter Salzsäureentwickelung eine lebhafte rothe Lösung, aus der sich aber das Sulfat ebenfalls nicht isoliren läfst. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine schwarze Verbindung $S_3N_2O_2$, leicht löslich in Wasser mit citrongelber Farbe, welche Ammoniak vorübergehend in safranroth verwandelt. Die schwarze Verbindung, welche sich auch an der Oberfläche der gelben Krystalle bildet, wenn man sie der Luft aussetzt, giebt beim Zerreiben auf Papier einen rothvioletten Strich. Durch Chlor wird Thiazylchlorid regenerirt. Beim Erhitzen auf 100° wird es zersetzt; es entweicht Chlor, Thiazylchlorid und eine rothe Verbindung, wahrscheinlich S_3N_3Cl und im Rückstand bleibt *Thiotriazylchlorid* S_4N_3Cl. Die rothe Verbindung bildet sich überhaupt leicht, wenn man eine Mischung von Schwefelstickstoff mit Thiazylchlorid erhitzt und durch Kochen mit kleinen Mengen

(1) Schon von Fordos und Gélis, JB. f. 1850, 281, dargestellt.

Chloroform, welches sie in der Kälte wieder abscheidet, reinigt. Es ist jedoch schwer, dieselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

H. Goldschmidt (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung Betrachtungen über die *Valenz des Phosphors* angestellt. Aufser einer sorgfältigen Zusammenstellung der bekannten Thatsachen, aus welchen die Fünfwerthigkeit des Phosphoratoms hervorgeht, und unter welchen auch die Versuche von Ihm und Reinitzer (2) über die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Metalle, welche eine Verschiedenheit der drei Chloratome des $POCl_3$ nicht ergeben haben, angeführt sind, theilt Er analoge Versuche über die Einwirkung des *Phosphorpentachlorids auf Metalle* mit, welche zeigen, dafs zwei Chloratome desselben ebenso leicht durch elektropositive Elemente entzogen werden können, wie der Sauerstoff dem Phosphoroxychlorid. So wirken im Sinne nachstehender Gleichungen ein : *Zink :* $Zn + PCl_5 = ZnCl_2 + PCl_3$. *Aluminium :* $2 Al + 3 PCl_5 = Al_2Cl_6 + 3 PCl_3$. *Silber :* $2 Ag + PCl_5 = 2 AgCl + PCl_3$. *Kupfer :* $2 Cu + PCl_5 = Cu_2Cl_2 + PCl_3$. Bei Ueberschufs an Kupfer entsteht auch Phosphorkupfer : $9 Cu + 2 PCl_3 = 3 Cu_2Cl_2 + Cu_3P_2$. Bei Ueberschufs an Phosphorpentachlorid bildet sich auch Kupferchlorid. *Eisen :* $Fe + PCl_5 = FeCl_2 + PCl_3$. Bei Ueberschufs von PCl_5 entsteht auch Eisenchlorid. Blei wirkt sehr schwach ein nach der Gleichung $Pb + PCl_5 = PbCl_2 + PCl_3$. *Quecksilber* wirkt stets ob viel oder wenig Metall zugegen ist gemäfs : $Hg + PCl_5 = HgCl_2 + PCl_3$. *Zinn :* $Sn + 2 PCl_5 = SnCl_4 + 2 PCl_3$; $SnCl_2$ trat auch bei grofsem Ueberschufs an Zinn nicht auf. *Platin :* $Pt + PCl_5 = PtCl_2 + PCl_3$. *Arsen :* $As_4 + 6 PCl_5 = 4 AsCl_3 + 6 PCl_3$. *Schwefel :* $S_2 + PCl_5 = S_2Cl_2 + PCl_3$. Als einen zwingenden Grund PCl_5 nicht als Molekülverbindung von PCl_3 und Cl_2 anzusehen, betrachtet Er den, dafs freies Chlor auf Platin bei einer Temperatur noch nicht einwirkt, bei welcher PCl_5 der obigen Gleichung entsprechend die Verbindung $PtCl_2 . PCl_3$ erzeugt.

(1) Chem. Centr. 1881, 489. — (2) JB. f. 1880, 273.

A. R. Reid (1) hat vor einer Versammlung englischer Chemiker einen Vortrag *über den Phosphor und seine Verbindungen* gehalten, ohne neue Thatsachen mitzutheilen.

J. Brößler (2) macht einige Angaben über die *Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases*. In Uebereinstimmung mit Davy und entgegen der Angabe von Dumas (3) findet Er, daſs, wenn man in einer Schale granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt und einige Stückchen gewöhnlichen Phosphor hineinwirft, nach kurzer Zeit eine regelmäſsige Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff stattfindet. Erwärmen auf 40 bis 50° beschleunigt die Entwickelung; zwischen 65 und 70° wird sie sogar stürmisch. Hat die Entwickelung einmal begonnen, so wird sie auch nicht behindert durch ein Sinken der Temperatur bis auf 20°. Auch durch Zusammenbringen einer concentrirten Lösung Aetzkali mit granulirtem Zink und einigen Stückchen gewöhnlichen Phosphors erfolgt, besonders beim Erwärmen auf etwa 60°, eine regelmäſsige Entwickelung entzündlicher Gasblasen. Der aus Zinn und concentrirter Salzsäure sich entwickelnde Wasserstoff eignet sich nicht zur Darstellung von selbstentzündlichem, sondern nur von gewöhnlichem Phosphorwasserstoffgas. Setzt man aber einige Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzu, so beginnt sofort die Entwickelung von selbstentzündlichem Gas.

B. Reinitzer (4) hat über das Verbrennungsproduct des Phosphors bei allmählichem Luftzutritt, das bekanntlich als das *Anhydrid der phosphorigen Säure* P_2O_3 angesehen wird, Versuche angestellt. Er constatirt zunächst, daſs ein ganz weiſses, durch Sublimation gereinigtes und daher von amorphem Phosphor freies Product mit Wasser übergossen einen tiefrothen flockigen Körper ausscheidet und daher auf keinen Fall nur Phosphorigsäureanhydrid sein kann. Die Selbstentzündlichkeit, die man bisher allgemein diesem Körper beigelegt hat, glaubt

(1) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 621. — (2) Ber. 1881, 1757. — (3) Ann. chim. phys. [2] **31**, 135. — (4) Ber. 1881, 1884.

Er auf einen Gehalt an gewöhnlichem Phosphor zurückführen zu dürfen. Unter gewissen (welchen?) Umständen läfst sich eine gelbe Lösung einer colloïdartigen Phosphorverbindung, in welcher Phosphor zum Sauerstoff im Verhältnifs 2 : 3 steht (1) erhalten, deren Reindarstellung mit Hülfe der Dialyse möglich ist. Es zeigte sich, dafs dieser Körper im reinen Zustande vollkommen neutral reagirt und dafs seine verdünnte Lösung beim Kochen nicht coagulirt, wohl aber sehr rasch auf Zusatz von Säuren und Salzlösungen. Das fragliche Verbrennungsproduct des Phosphors besitzt daher die Formel P_2O_3 oder richtiger wohl P_4O_6, aber es ist falsch, diesen Körper als Anhydrid der phosphorigen Säure zu bezeichnen, da seine wässerige Lösung vollkommen neutral reagirt und ein gelbes Colloïd enthält. Er hält es ferner für kaum zweifelhaft, dafs bei der Einwirkung von *Phosphortrichlorid* auf *phosphorige Säure* nach der Gleichung : $PO_3H_3 + PCl_3 = P_2O_3 + 3HCl$ zunächst derselbe Körper sich bildet, der auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, der aber dann entweder mit Phosphortrichlorid oder mit phosphoriger Säure in Reaction tritt und die gelbe Substanz liefert, die nach Gautier (2) in Wasser sich löst, bei 80° coagulirt u. s. w. Sicher ist, dafs das durch Verbrennen von Phosphor entstandene P_4O_6 mit Phosphortrichlorid sofort sich gelb färbt. Ueber dieses Verhalten von P_4O_6 gegen PCl_3 sowie gegen Salzsäure, Chlor, Phosphorpentachlorid u. s. w. stellt Er weitere Versuche in Aussicht. Die früheren Angaben über die Bildungsweise der rothen *Phosphoroxyde* (3) erscheinen dadurch gleichfalls unter einem einheitlichen Gesichtspunkt. Durch die Einwirkung des Oxydationsmittels bildet sich zu

(1) Das Sauerstoffverhältnifs wurde durch Bestimmung des Phosphorgehalts einerseits und der Menge des aus Silbersulfat reducirten Silbers andererseits festgestellt. — (2) JB. f. 1873, 223. — (3) Vgl. Vogel, Gmelin Kraut's Handbuch d. Chemie, 6. Aufl., **1** (2. Abth.), 107, Verbrennung von Phosphor unter Wasser durch Sauerstoff; Benckiser, Ann. Chem. Pharm. **17**, 258, Oxydation des Phosphors durch Jod- oder Ueberjodsäure; Marchand, J. pr. Chem. [1] **13**, 442, Verbrennung von Phosphor durch Ammoniumnitrat.

nicht immer P_4O_6, das dann mit Wasser sofort unter Abscheidung des rothen Körpers zerfällt. Die Zusammensetzung dieser theils gelben, theils rothen amorphen flockigen Körper scheint je nach ihrer Bildung eine wechselnde zu sein. Soviel ist jedoch sicher, daſs sie als Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, vielleicht auch auſserdem noch mit Sauerstoff, in denen jedoch der Wasserstoff gegenüber dem letzteren überwiegt, betrachtet werden müssen. Es sind möglicherweise Derivate des *festen Phosphorwasserstoffs* $n(P_4H_2)$, in welchen eine verschieden weit gehende Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff stattgefunden hat.

Th. Salzer (1) hat eine Reihe von Alkali*salzen der Unterphosphorsäure* dargestellt, deren Zusammensetzung die Annahme der Formel $P_2O_6H_4$ für dieselbe sehr wahrscheinlich macht, indem z. B. von den theoretisch sich ergebenden Kaliumsalzen : $P_2O_6K_4$; $P_2O_6HK_3$; $P_2O_6H_2K_2$; $P_2O_6H_3K$; alle Glieder nachgewiesen und meistens in so gut ausgebildeten Krystallen erhalten worden sind, daſs ihre krystallographische Messung durch K. Haushofer (2) ausgeführt werden konnte. *Tetrakaliumsubphosphat*, $P_2O_6K_4 . 8 H_2O$. Meist unvollkommen ausgebildete, vielfach aggregirte trübe tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems : a : b : c = 0,9458 : 1 : 1,0124 mit den Flächen : P (111), 0 P (001) und $\infty\bar{P}\infty$ (100). *Trikaliumsubphosphat*, $P_2O_6HK_3 . 3 H_2O$. Farblose, mannigfach ausgebildete, meist tafelförmige Krystalle. Monosymmetrisch : a : b : c = 0,4224 : 1 : 0,9902; β = 89°35′. Vorkommende Flächen : 0 P (001), ∞P∞ (010), P (11$\bar{1}$), — P (111), $^1/_2$ P (11$\bar{2}$), — $^1/_2$ P (112), 2 P∞ (021) und P∞ (011). *Dikaliumsubphosphate*, $P_2O_6H_2K_2$. Mit 2 Mol. H_2O : Dünntafelförmige monosymmetrische Krystalle : a : b : c = 0,7421 : 1 : 0,7949; β = 81°50′. Beobachtete Flächen : 0 P (001), ∞P (110), — P (111), P (11$\bar{1}$), — 2 P (221), 2 P (22$\bar{1}$), ∞P∞ (010), P∞ (011), 2 P∞

(1) Pharm. Zeitung, Bunzlau 1881, Nr. 2 u. 49. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 113 bis 120.

(021). Die Flächen besitzen eine charakteristische Parallelstreifung nach der Klinodiagonale. — Mit 3 Mol. H_2O farblose, meist kurzprismatische rhombische Krystalle : a : b : c = 0,9873 : 1 : 0,9190. Beobachtete Flächen : $\infty \bar{P} \infty$ (100), $\infty \breve{P} \infty$ (010), 0 P (001), $\breve{P} \infty$ (011), $^1/_3 \breve{P} \infty$ (013), $^2/_3 \bar{P} \infty$ (203), ∞ P (110). *Monokaliumsubphosphat*, $P_2O_6H_3K$. Flachprismatische gypsähnliche monosymmetrische Krystalle : a : b : c = 0,9331 : 1 : 0,6612; $\beta = 43^0 7'$. Beobachtete Flächen : ∞ P (100), ∞ P ∞ (010), P ∞ (011), 0 P (001) und an einzelnen Exemplaren ∞ P ∞ (100). Das Salz ist noch dadurch ausgezeichnet, dafs es beim Erhitzen auf 110° schmilzt und Sauerstoff aufnimmt. Eine vollständige Oxydation zu einem *sauren Kaliumpyrophosphat* $P_2O_7H_3K$ scheint jedoch nicht einzutreten, entweder weil das sehr dickflüssige Schmelzproduct der Einwirkung des Sauerstoffs nur schwer zugänglich ist, oder weil noch eine weitere zwischen Phosphorsäure und Unterphosphorsäure liegende Oxydationsstufe des Phosphors existirt. Aufser diesen vier normalen Salzen wurde noch ein *Trikaliumdisubphosphat* $(P_2O_6)_2K_3H_5 . 2 H_2O$ beobachtet, indem das von Fresenius (1) gemessene Salz nicht die früher angenommene Zusammensetzung, sondern die oben angegebene besitzt. Im reinsten Zustande bildet es tafelförmige rhombische Krystalle von dem durch Fresenius angegebenen Typus. *Mononatriumsubphosphat*, $P_2O_6NaH_3 . 4 H_2O$, farblose wasserhelle monosymmetrische Krystalle : a : b : c = 2,0023 : 1 : 1,0907; $\beta = 82^0 41'$. Beobachtete Flächen : 0 P (001), — 3 P ∞ (301), 3 P ∞ ($30\bar{1}$), 3 P ($33\bar{1}$), — P (111), P ($11\bar{1}$). Meistens ist die eine Hälfte der Krystalle verkümmert.

H. P. Cooper (2) erzielt eine rasche Krystallisation der *Orthophosphorsäure* durch Hineinwerfen eines Krystalls von Glaubersalz in die bis zu einem spec. Gew. von 1,850 abgedampfte Lösung derselben. Eine weitere Concentration ist nicht vortheilhaft, indem schon bei einem spec. Gew. von 1,875 die Phosphorsäurelösung gelatinirt und reichliche Mengen von Pyro- und Metaphosphorsäure enthält. Das kleinste Frag-

(1) JB. f. 1878, 225. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 371.

ment der auf diese Weise krystallisirten Säure reicht hin, um grofse Mengen der flüssigen Säure vom spec. Gew. 1,850 zum Krystallisiren zu bringen. Die krystallisirte Phosphorsäure ist ein sehr zerfliefslicher Körper.

E. Filhol und Senderens (1) haben, ausgehend von der Thatsache, dafs für 1 Mol. Phosphorsäure zur Neutralisation, d. h. bis die Lösung nicht mehr auf Pflanzenfarben reagirt, 1,5 Mol. NaOH erforderlich sind, mit Erfolg versucht, ein bestimmtes und krystallisirbares Phosphat von dieser Zusammensetzung zu erhalten. Das *Trinatriumdiphosphat* $(PO_4)_2Na_3H_3$ + aq. krystallisirt aus einer honigdicken Mutterlauge, ist sehr löslich und sogar ein wenig zerfliefslich. Auf dieselbe Weise läfst sich auch ein entsprechend zusammengesetztes und ähnliche Eigenschaften zeigendes *Natriumarseniat* erhalten.

C. Gräbe (2) empfiehlt zur Vermeidung von Explosionen bei der *Darstellung von Phosphorchlorür*, den Phosphor mit einer Schicht von Phosphorchlorür zu bedecken und die das Chlor zuführende weite Entwicklungsröhre in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen.

B. S. Burton (3) beschreibt ein *Phosphoroxyjodid* $P_3J_6O_8$, welches Er bei der Bereitung von Aethyljodid beobachtete. Durch Auflösen des Rückstandes, Abfiltriren des ungelöst bleibenden rothen Phosphors und Abdampfen des Filtrats auf dem Wasserbad erhielt Er körnige rothe Krystalle, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren rein, einmal in gröfseren Krystallen mit glänzenden Flächen erhalten werden konnten. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und giebt eine farblose Lösung. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 140° zu einer braunrothen Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen entwickelt es gelbliche Dämpfe, welche Stärkekleister blau färben und sich an einer kalten Oberfläche als gelblichrother krystallinischer Anflug condensiren, welcher in allen seinen Eigenschaften mit der ursprünglichen Verbindung übereinstimmt.

(1) Compt. rend. **93**, 388. — (2) Arch. ph. nat. [3] **5**, 477. — (3) Am. Chem. J. **3**, 280.

Einmal wurde diese oder eine ähnliche Verbindung auch be der Darstellung der rauchenden Jodwasserstoffsäure beobachtet Ihre Zusammensetzung entsprach dießmal der Formel PO_2J oder $P_4O_8J_8$, ein Wasserstoffgehalt konnte in der Verbindun nicht nachgewiesen werden. Bei der Darstellung von Methyl jodid wurde anscheinend ein ähnlicher Körper erhalten. Bei Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Eindampfen de Filtrats bildeten sich jedoch keine Krystalle, sondern gelbe, wi Schwefelarsen aussehende Flocken. Ein Versuch, diesen Körpe durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine Lösung vo Jod in Jodwasserstoffsäure zu erhalten, war gleichfalls ohn Erfolg.

G. Lemoine (1) hat durch Einwirkung von Alkalien a *Phosphorsesquisulfid* (2) P_4S_3 eine neue Reihe Sauerstoff un Schwefel enthaltender Phosphorverbindungen, die *Sulfoxypho phite* dargestellt. Kali- und Natronhydrat wirken sehr leicht un unter Wärmeentwicklung auf P_4S_3 ein; trotz Abkühlung un Verdünnung entwickelt sich Wasserstoff gemischt mit Phospho wasserstoff; es scheidet sich selbst eine kleine Menge Phosph aus. In der erhaltenen Lösung sind die charakteristische Eigenschaften der Sulfüre vollständig verwischt; so erhält ma z. B. mit essigsaurem Blei einen orangefarbenen Niederschla welcher erst nach einiger Zeit die schwarze Farbe des Schwef blei's annimmt. Beim Verdampfen der Lösung im Vacuum e hält man nadelförmige Krystalle, welche der Formel P_2O $2\,Na_2S$, $6\,H_2O$ oder P_2OS_2, $2\,Na_2O$, $6\,H_2O$ entsprechen. D Wirkung des *Natriumsulfhydrats* ist eine ganz analoge. E entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserst und es scheidet sich etwas Phosphor aus. Die mittelst ein Ueberschusses von Phosphorsesquisulfid dargestellte Lösun liefert beim Verdunsten unter Entweichen von Schwefelwasserst Krystalle, welche sich von den vorhergehenden nur dadur unterscheiden, daſs $2\,H_2O$ durch $2\,H_2S$ ersetzt sind. Ihre Z sammensetzung ist P_2O_3, $2\,Na_2S$, $2\,H_2S$, $4\,H_2O$ oder P_2OS

(1) Compt. rend. **93**, 489. — (2) JB. f. 1864, 132.

$2 Na_2O$, $2 H_2S$, $4 H_2O$. Die durch Einwirkung von *Ammoniumsulfhydrat* auf P_4S_3 erhaltene Lösung verliert beim Eindampfen im Vacuum Schwefelwasserstoff. Sehr häufig, besonders im Sommer, setzen sich ziemlich rasch Krystalle ab von der Zusammensetzung P_2O_3, $2 (NH_4)_2S$, $3 H_2S$ oder P_2OS_2, $2 (NH_4)_2O$, $3 H_2S$, welche bei 100° in einem Strom von Schwefelwasserstoff getrocknet übergehen in P_2O_3, $2 (NH_4)_2S$, H_2S, H_2O, während die Mutterlauge dieser Krystalle im Vacuum weiter eingedampft eine Verbindung P_2O_3, $2 (NH_4)_2S$, $2 H_2O$ oder P_2OS_2, $2 (NH_4)_2O$, $2 H_2O$ liefert. Hervorzuheben sind noch folgende allgemeine Eigenschaften dieser Verbindungen. Sie fällen die Mehrzahl der Metallsalze. Mit essigs. Blei entsteht ein entsprechendes Bleisalz, welches je nach Umständen 2 oder 3 Atome Pb enthält und eine gelbe bis rothe Farbe besitzt, sich aber bald in Schwefelblei und phosphorige Säure zersetzt. Die festen Salze entwickeln mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Auf 200 bis 240° erhitzt verlieren sie Schwefelwasserstoff, halten aber auch nach langem Erhitzen einen Theil ihres Schwefels hartnäckig zurück; in wässeriger Lösung ist diese Zersetzung unter Verlust von Schwefelwasserstoff vollständig, indem sich ein phosphorigs. Salz bildet.

B. E. Sloan (1) hat die Absorption des *Chlors durch Arsentrichlorid* bestimmt. Bei — 23° wurde unter gewöhnlichem Luftdruck soviel Chlor aufgenommen, dafs die Lösung auf 1 At. As 4,447 At. Chlor enthielt. Diese Verbindung ist auch bei höherer Temperatur noch ziemlich beständig, wie die folgenden Resultate ergeben. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit war :

	Atome Chlor für 1 Atom Arsen
Nach 2 Stund. 30 Minuten von — 23° bis — 19°	4,324
„ 1 „ — „ „ — 19° „ — 6°	4,292
„ 10 „ — „ „ — 6° „ + 15°	4,233
„ 8 „ 30 „ „ 15° „ 24°	4,080,

(1) Chem. News 44, 203.

so daſs es den Anschein gewinnt, als ob eine eigenthümliche chemische Verbindung $AsCl_4$ oder As_2Cl_8 und nicht bloſs eine physikalische Auflösung von Chlor in $AsCl_3$ stattgefunden habe. Dagegen spricht allerdings die ebenfalls beobachtete Thatsache, daſs bei einer höheren Temperatur (37°) der Gehalt des Chlors auf 3,33 Atome zurückging.

E. Bamberger und J. Philipp (1) machen einige Angaben über Verbindungen von Arsen und Jod. Das nach der Methode von Nicklès (2) dargestellte *Arsentrijodid* AsJ_3 besitzt auſser den bekannten noch folgende Eigenschaften. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform) leicht löslich, in Salzsäure dagegen schwer löslich. An der Luft erhitzt verbrennt es unter Flammenerscheinung zu arseniger Säure, wobei sich Jod abscheidet. In Wasser löst sich das roth gefärbte Trijodid zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unzweifelhaft Jodwasserstoff und arsenige Säure enthält. Beim Verdunsten des Wassers läſst es sich jedoch unverändert und ohne Verlust an Jod wieder erhalten. Diese Unveränderlichkeit durch Wasser und Beständigkeit gegen Salzsäure ermöglichen sogar eine leichte *Darstellung des Arsentrijodids* durch Fällung einer heiſsen salzsauren Lösung der arsenigen Säure durch eine conc. Jodkaliumlösung. Es scheidet sich dabei das Arsentrijodid als gelbrothes Krystallpulver ab, welches nach dem Waschen mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. chemisch rein ist. Das Arsentrijodid absorbirt bedeutende Mengen trockenen Ammoniakgases und färbt sich dabei weiſs. Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Jodids in Aether oder Benzol fällt ein voluminöser weiſser Niederschlag aus, der einer Verbindung $2\,AsJ_3 + 9\,NH_3$ entspricht. Erhitzt man Jodarsen mit Alkohol auf 150°, so bildet sich Jodäthyl und die zugleich abgeschiedene arsenige Säure tritt in silberglänzenden weiſsen Täfelchen anscheinend pseudomorph nach dem Trijodid auf. *Arsendijodid* AsJ_2 ensteht zum Theil beim Erhitzen der Lösung des Trijodids in Schwefel-

(1) Ber. 1881, 2643. — (2) JB. f. 1859, 190.

kohlenstoff mit gepulvertem Arsen auf 150°. Zur vollständigen Umwandlung ist jedoch eine höhere Temperatur und vor allem eine sehr lange Dauer des Erhitzens nöthig. Auffallend leicht entsteht das Dijodid dagegen auf trockenem Wege beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. Arsen mit 2 Thl. Jod im geschlossenen Rohr bei 230°. Nach nochmaligem Erhitzen auf 150° bei senkrechter Stellung, wobei sich das überschüssige Arsen am Boden ansammelt, erhält man eine dunkel kirschrothe, strahlig-krystallinische Masse mit Höhlungen, welche oft von langen Nadeln durchsetzt sind. Die Verbindung ist sehr leicht oxydirbar und büfst schon nach kurzem Liegen an der Luft ihre rothe Farbe ein; sie ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Chloroform; ihre Lösungen sind aber noch leichter oxydirbar als die trockene Substanz. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt bildet es nach Arzruni dünnprismatische, in eine Spitze auslaufende zerbrechliche durchsichtige Krystalle von kirschrother Farbe, welche an der Luft sich trüben und ziegelroth werden. Die Krystalle sind im Innern hohl, sie bilden Röhren ohne Endflächen. Die Messungen mufsten sich auf die Bestimmung des Prismenwinkels, der gleich 98°30′ angenommen werden darf, beschränken. Die wahrscheinliche Isomorphie mit *Phosphordijodid* mufs daher vorläufig noch als offene Frage angesehen werden. Mit Wasser erhitzt schwärzt es sich sofort unter Abscheidung von Arsen und Bildung von Arsentrijodid; Alkalien beschleunigen diese Reaction. Löst man das Dijodid in kaltem Alkohol und fügt Wasser hinzu, so scheiden sich rothbraune Flocken (Arsen?) ab.

R. Schneider (1) hat durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle *Arsendisulfid* As_2S_2 (Realgar) *mit Jod* eine homogene braunrothe Flüssigkeit erhalten, welche beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse von gleicher Farbe erstarrt. Sie ist in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich und giebt auch kein Jod an diese Lösungsmittel ab. Ihre Zusammensetzung entspricht der einfachen Formel AsSJ. Der Umstand

(1) J. pr. Chem. [2] 23, 486.

jedoch, dafs sie auch aus Arsentrisulfid und Arsentrijodid erhalten werden kann, sowie ihr Verhalten gegen Kali- und Silberlösung spricht dafür, dafs die Reaction im Sinne der Gleichung: $3\,As_2S_2 + 3\,J_2 = 2\,(AsJ_3 + As_2S_3)$ verläuft. Ihrer Zusammensetzung nach stellt sie sich somit den von Ihm früher (1) beschriebenen Jodosulfureten des Antimons und Wismuths an die Seite, unterscheidet sich aber von diesen leicht krystallisirbaren Verbindungen durch ihre amorphe Beschaffenheit. Sie schmilzt schon bei wenig über 100° und läfst sich bei Luftabschlufs ohne Zersetzung destilliren. Auch ein inniges Gemenge von $As_2S_3 + 4\,J$ schmilzt schon bei mäfsigem Erwärmen zu einer homogenen rothbraunen Flüssigkeit zusammen, die langsam zu einer undeutlich krystallinischen scharlachrothen Masse erstarrt, welche sich leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff mit gelbbrauner Farbe löst und beim Erkalten in dünnen mennigrothen Krusten krystallisirt. Er ist der Meinung, dafs diese Verbindung der Formel $2\,(AsJ_3,\ As_2S_3) + 3\,SJ_2$ und damit der früher von Ihm (2) beschriebenen Zinnverbindung $SnJ_4,\ SnS_2 + 2\,SJ_2$ entspreche.

S. Porcher (3) hat durch Darüberleiten von Kohlenstofftetrachlorid über erhitztes Natrium, welches sich auf einer Kalkschichte befand, *Kohlenstoff* dargestellt, der sich vollkommen frei von jeder Spur Wasserstoff erwies.

Ein Anonymus (4) bespricht die bekannte Eigenschaft der *Holzkohle*, Gase zu absorbiren und macht auf die darauf beruhenden mannigfachen Anwendungen derselben, z. B. zur Desinfection, zur Darstellung eines sauerstoffreichen Gasgemenges aus der Atmosphäre u. s. w. aufmerksam.

A. A. Blair (5) hat den *beim Auflösen von Stahl in Kupferchlorid - Chlorammonium oder Kupfersulfat hinterbleibenden kohlenstoffhaltigen Rückstand* untersucht, und in demselben einen gröfseren Sauerstoffgehalt nachgewiesen, als von Schützen-

(1) JB. f. 1860, 174 und 179. — (2) JB. f. 1860, 186. — (3) Chem. News **44**, 203. — (4) The Pharmacist and Chemist, Chicago 1881, **14**, 178. — (5) Am. Chem. J. **3**, 241.

berger und Bourgeois (1), welche denselben als ein Hydrat des Kohlenstoffs C_{11}, $3 H_2O$ betrachteten, aufgefunden wurde. Zwei Analysen mit einem 48 und 144 Stunden bei 100° getrockneten Präparat ergaben folgendes Resultat :

Kohlenstoff	64,54 Proc.	und	64,30 Proc.
Wasser	21,03 „	„	20,28 „
Sauerstoff	8,01 „	„	8,86 „
Chlor	3,76 „	„	3,76 „
Stickstoff	0,45 „	„	0,45 „
Asche	2,53 „	„	2,45 „
	100,32 Proc.	und	100,10 Proc.

Bei Anwendung von Kupfersulfat als Lösungsmittel wurde ein kohliger Rückstand von der folgenden Zusammensetzung erhalten :

Kohlenstoff	67,34 Proc.	67,17 Proc.
Wasserstoff	22,83 „	22,50 „
Asche	2,15 „	2,08 „
	92,32 Proc.	91,75 Proc.

Die Differenz zwischen 100 ist auch hier wieder auf Rechnung des Sauerstoffs zu setzen. Wenn man diese kohlige Substanz im Wasserstoffstrom erhitzt, so verliert sie 39,25 Proc. an Gewicht, wovon nur 12,54 Proc. Wasser waren. Diese Beobachtungen führen Ihn zu der Annahme, dafs hier nicht blofs ein Hydrat des Kohlenstoff vorliege, sondern dafs eine innigere Verkettung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff stattgefunden habe.

Petuchow (2) hat beim Zusammenschmelzen einer Glasmasse, aus einem Gemenge von Kieselsäure, kohlens. Kali, -Natron, -Kalk und Kohle bestehend, mit ungefähr 7 Proc. Schwefel bei einer Temperatur von ungefähr 1200° das Entweichen einer bedeutenden Menge Kohlenoxyd und schwefliger Säure nachgewiesen, während der Porcellanhafen, in welchem das Schmelzen vorgenommen wurde, sich mit einem glänzend schwarzen Anflug

(1) JB. f. 1875, 182. — (2) Ber. 1881, 1707; Ausz. aus J. der russ. phys.-chem. Ges. 1881, 234.

von Kohle bedeckte. Er schliefst daraus, dafs bei einer so hohen Temperatur die entweichende *Kohlensäure durch Schwefel desoxydirt* wird. Bei einem directen Versuche, wobei trockene Kohlensäure mit Schwefeldämpfen durch ein zur Rothgluth erhitztes Rohr geleitet wurde, fand jedoch keine Abscheidung von Kohle statt und in den austretenden Gasen konnten nur Spuren von Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefeldioxyd nachgewiesen werden.

E. Allary (1) empfiehlt zur *Reinigung des Schwefelkohlenstoffs*, denselben mit kleinen Quantitäten Permanganatlösung so lange zu schütteln, als noch eine Reduction der letzteren wahrgenommen werden kann, denselben hierauf mit Wasser zu waschen und dann durch ein trockenes Filter zu filtriren. Eine Destillation ist in den meisten Fällen unnöthig.

Ira Remsen (2) hat bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Zuverlässigkeit der Lassaigne'schen Stickstoffbestimmung durch zahlreiche Versuche festgestellt, dafs wenn *durch Wasserstoff reducirtes Eisen und eine organische Substanz mit metallischem Natrium in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt werden, ein Metallcyanid* entsteht.

F. Jones und R. L. Taylor (3) haben weitere Untersuchungen über den von Ihnen (4) aufgefundenen *Borwasserstoff* veröffentlicht. Das zur Darstellung desselben dienende *Bormagnesium* läfst sich entweder durch starkes Erhitzen von Borsäureanhydrid mit seinem doppelten Gewicht Magnesiumfeile in einem hessischen oder eisernen Tiegel, oder durch directe Vereinigung von Bor und Magnesium beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, oder neben Magnesiumchlorid durch Erhitzen von Magnesium im Borchloriddampf erhalten. Aus dem Magnesiumborid läfst sich durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz von Salzsäure Borwasserstoff darstellen, der aber mit einem grofsen Ueberschufs von Wasserstoff gemengt ist. Man erhält ein farbloses, eigenthümlich riechendes, Uebelkeit und Kopfweh verur-

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 491. — (2) Am. Chem. J. **3**, 134; Chem. News **44**, 54. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 213. — (4) JB. f. 1878, 229.

riechendes Gas, welches sich wenig in Wasser löst, diesem aber einen besonderen Geruch mittheilt. Es brennt mit schön grüner Flamme und wird durch die Hitze zersetzt unter Abscheidung von Bor; in Silberlösung geleitet entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher Silber und Bor enthält. Chamäleonlösung oxydirt ihn unter Bildung von Borsäure. Mit Ammoniak verbindet er sich zu einem, in einer Kältemischung in fester krystallinischer Form sich abscheidenden Körper, der durch Säuren wieder zersetzt wird. Die Zusammensetzung des Borwasserstoffs entspricht, so weit sie durch Verbrennung mit Kupferoxyd festgestellt werden konnte, der Formel BH_3.

Dieulafait (1) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen (2) das Vorkommen der *Borsäure* auch in den Salzseen der neueren Periode, sowie in den natürlichen salinischen Wässern des Sedimentärgebirges nachgewiesen. Sie findet sich immer in Verbindung mit Salzen und hat absolut denselben Ursprung wie diese, d. h. sie stammt von der freiwilligen Verdunstung früherer Meere her.

A. Michaelis und P. Becker (3) haben vergebens versucht, das von Councler (4) dargestellte *Boroxychlorid* $BOCl_3$ synthetisch zu erhalten. Weder die Einwirkung von Ozon auf Borchlorid in der Kälte, noch das Hindurchleiten eines Gemisches von Sauerstoff und Borchloriddampf durch den ringförmigen Raum des Ozonapparates, worin es der dunkeln Entladung eines starken Inductionsstromes ausgesetzt wurde, noch beim Hindurchschlagenlassen von elektrischen Funken durch ein Gemisch von Chlorbor und Sauerstoff, konnte die Bildung eines Oxychlorids wahrgenommen werden, obgleich in den beiden letzteren Fällen Borsäureanhydrid entstand.

T. L. Phipson (5) zeigt, dafs die in dem *atmosphärischen Staub* aufgefundenen rundlichen und für Micrococcen gehaltenen Kügelchen aus *Kieselsäure* bestehen und auch nach dem Glühen ihre ursprüngliche Gestalt beibehalten, während die ebenfalls

(1) Compt. rend. **93**, 224. — (2) JB. f. 1877, 233. — (3) Ber. 1881, 914. — (4) JB. f. 1878, 230. — (5) Chem. News **43**, 28.

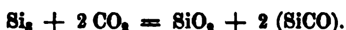
kieselsäurereichen Diatomaceen und in faulendem Wasser sich entwickelnden Micrococcen beim Glühen oder durch Behandlung mit Salzsäure gänzlich zerstört werden.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) theilen eine neue (2) Methode der Darstellung von *Oxychloriden des Siliciums* mit, darin bestehend, daſs über Silicium Chlor, welches mit $^1/_2$ bis $^1/_3$ seines Volumens Sauerstoff gemengt ist, geleitet wird. Die Verbindung des Siliciums mit reinem Chlor vollzieht sich unter Wärmeentwickelung. Das Silicium wird glühend und verschwindet schlieſslich gänzlich. Etwas weniger lebhaft ist die Verbrennung in dem Gemenge von Chlor und Sauerstoff und läſst sich die Einwirkung durch Regulirung der Geschwindigkeit und der Zusammensetzung des Gasstroms beherrschen, so daſs man leicht eine Temperatur über 800° vermeiden kann. In diesem Falle wirken Sauerstoff und Chlor gleichzeitig ein, sei es daſs sich Sauerstoff und Chlor direct mit Silicium verbinden, sei es daſs der Sauerstoff das Chlor in dem zuerst gebildeten Siliciumchlorid theilweise verdrängt. Die Siliciumkrystalle hinterlassen ein leichtes Kieselsäureskelett, und es entsteht Siliciumchlorid gemengt mit $^1/_3$ bis $^1/_4$ seines Gewichts an Oxychloriden des Siliciums in allen Zuständen der Condensation, jedoch nur zum geringsten Theile aus den höher condensirten, nicht flüchtigen Producten bestehend. Da sich bei den gewöhnlichen Darstellungsmethoden des Siliciumchlorids die Luft niemals ganz ausschlieſsen läſst, so ist auch das gewöhnliche Siliciumchlorid stets oxychloridhaltig.

Nach P. Schützenberger und A. Colson (3) wird *Kohlensäure von Silicium* bei beginnender Rothgluth lebhaft absorbirt. Man findet dann das Silicium von einer grünlichweiſsen Masse bedeckt, welche noch etwas Silicium enthält, das man durch Digestion des gepulverten Products mit einer kochenden und mäſsig concentrirten Kalilauge entfernen kann. Aus dem Rückstand wird durch Fluſssäure Kieselsäure gelöst, während ein beträchtlicher Theil dieser Einwirkung widersteht.

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 360. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 273. — (3) Compt. rend. **92**, 1508; Chem. Centr. 1881, 520.

Dieser bildet nach dem Waschen und Trocknen ein grünliches Pulver, das weder von Alkalien noch Säuren, darunter selbst Flufssäure, angegriffen wird. Auch beim Erhitzen zur Rothgluth in einem Sauerstoffstrom verändert er sich nicht merkbar und giebt nur wenige Procente Kohlensäure, mit Bleioxyd und Bleichromat gemengt erhitzt tritt jedoch lebhaftes Erglühen ein und es entweichen beträchtliche Mengen von Kohlensäure. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel $(SiCO)_n$ und seine Bildung wird wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausgedrückt :



$$Si_3 + 2\,CO_2 = SiO_2 + 2\,(SiCO).$$

Derselbe Körper bildet sich, nur etwas langsamer und bei höherer Temperatur, bei der directen Vereinigung von Silicium mit Kohlenoxyd. Das unerwartete Resultat, dafs ein so kohlenstoffreicher Körper von Sauerstoff in der Rothgluthhitze nicht merkbar angegriffen wird, liefs Ihn vermuthen, dafs das von Deville und Wöhler (1) beim Glühen von Silicium in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel erhaltene Product, das man bisher für *Stickstoffsilicium* gehalten hatte, ebenfalls kohlenstoffhaltig sei. In der That ergab eine Wiederholung dieses Versuches, dafs nach Entfernung des Siliciums durch längere Behandlung mit siedender Kalilauge und der Kieselsäure durch Fluorwasserstoffsäure einen bläulichen pulverigen Rückstand hinterblieb, welcher von Alkalien und Säuren nicht mehr angegriffen wurde und auch beim Glühen im Sauerstoffstrom nur wenige Procente Kohlenstoff in Form von Kohlensäure gab, beim Verbrennen mit Bleioxyd und Bleichromat aber reichlich Kohlensäure entwickelte. Die Zusammensetzung desselben entsprach der Formel C_2Si_2N. Die beiden Verbindungen $C_2Si_2O_2$ und C_2Si_2N gestatten die Annahme eines vierwerthigen Radicals *Carbosilicium* C_2Si_2, welches wie der Kohlenstoff ein Dioxyd CO_2 und eine Stickstoffverbindung CN bildet. Zur Darstellung des *Stickstoffcarbosiliciums* braucht man nur Silicium bei Gegenwart von Kohle

(1) JB. f. 1859, 124.

oder einer kohlenstoffhaltigen Substanz im Stickstoffstrom, oder Silicium im Cyangas zu glühen. Wird *Silicium* in einem doppelt glasirten Porcellanschiffchen in reinem *Stickstoff* geglüht, so verwandelt es sich in einen weifsen Körper, welcher nach der Behandlung mit Kalilauge und Fluorwasserstoff, wobei Ammoniak in Lösung geht, einen Rückstand hinterläfst, welcher die Zusammensetzung Si_2N_3 besitzt. Wird das Product der Einwirkung von trockenem *Ammoniak auf Chlorsilicium* (1) in einem Strom von Wasserstoff geglüht, so resultirt $Si_5N_6Cl_2$, ein weifses Pulver, das beim Erhitzen in einem Strom von trockenem Ammoniak alles Chlor verliert und eine wasserstoffhaltige Verbindung Si_2N_3H erzeugt, welche sich leicht in Alkalien, sowie in Fluorwasserstoffsäure löst und sich dadurch wesentlich von der reinen Stickstoffverbindung Si_2N_3 unterscheidet. Danach existirt ein einatomiges *Radical* Si_2N_3, dessen *Wasserstoffverbindung* der obige Körper ist. Das *Chlorid*, aus welchem sich dieselbe bildet, kann vielleicht als $SiCl_2\langle{}^{Si_2N_3}_{Si_2N_3}$ angesehen werden.

Metalle.

N. Beketow (2) hat wasserfreies *Kaliumoxyd* K_2O durch Glühen von Kaliumhyperoxyd mit silberhaltigem Kalium in einem Silbertiegel dargestellt. Das Gemisch des Oxyds mit metallischem Silber enthielt in einem Falle 30 Proc., in einem anderen 66 Proc. K_2O. Es wird noch leichter reducirt als Natriumoxyd (3). Wird es mit Wasserstoff in einem Rohr über Quecksilber schwach erwärmt, so steigt das Quecksilber schnell und das ausgeschiedene Kalium überzieht das Silber und schlägt sich als Spiegel am Glase nieder. Vom thermochemischen Stand-

(1) JB. f. 1879, 231. — (2) Ber. 1881, 2058; Ausz. aus J. der russ. phys.-chem. Ges. 1881, **1**, 394. — (3) JB. f. 1879, 123.

punkte aus ist diese Reaction, da bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumoxyd 7190 cal frei werden, vollkommen verständlich.

G. Papasogli (1) hat in Folge einer Mittheilung von Pellagri (2) über die Zersetzbarkeit des Jodkaliums durch Licht und Kohlensäure ausführlichere Untersuchung über die *Einwirkung der Kohlensäure auf Jodkalium und damit bereitete ozonoskopische Papiere* angestellt. Er findet, daſs Kohlensäure bei höherer Temperatur aus Jodkalium Jodwasserstoff frei macht, auf jods. Kali dagegen nicht einwirkt; daſs bei gewöhnlicher Temperatur das ganz reine Jodkalium nicht zersetzt wird; daſs jedoch bei der geringsten Beimengung von jods. Kali Jod frei gemacht wird; daſs weder durch zerstreutes noch directes Tageslicht aus Jodkalium, selbst wenn Kaliumjodat beigemengt ist, Jod in Freiheit gesetzt wird; daſs endlich die Gegenwart eines alkalischen Dicarbonats die Abscheidung des Jods durch Kohlensäure verlangsamt oder selbst ganz verhindert. Das zur Darstellung von Ozonoskopen verwendete Jodkalium muſs daher vollkommen frei von Jodat sein, wenn Täuschungen beim *Nachweis des Ozons* ausbleiben sollen.

E. Schöne und Grigorieff (3) haben durch zahlreiche neue Analysen die Zusammensetzung des auf verschiedenem Wege dargestellten *Baryumhyperoxydhydrats* gleich $BaO_2 . 8 H_2O$ festgestellt. Der gröſsere Gehalt an Wasser ($10 H_2O$), welchen Berthelot (4) gefunden hat, rührt nach Ihnen davon her, daſs Derselbe nicht genügend trockenes Salz analysirte.

E. Varenne und Pauleau (5) haben die Löslichkeit des *Baryum-* und *Strontiumsulfats* in concentrirter Schwefelsäure (91 Proc. H_2SO_4) bestimmt und constatirt, daſs der Löslichkeitscoëfficient derselbe bleibt, welches auch die Mengen der angewandten Baryumsalzlösungen sein mochten. Für 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 faches Volumen der Lösungen des Baryumchlorids oder

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 277. — (2) La Scienza applicata 1876, **1**, 2. Theil. — (3) Bull. soc. chim. [2] **35**, 107 (Corresp.). — (4) JB. f. 1880, 284. — (5) Compt. rend. **93**, 1016.

-nitrats waren auch die 2, 3, 4, 5, 10, 20 fachen Mengen der concentrirten Schwefelsäure erforderlich. Der Löslichkeitscoëfficient wurde bestimmt :

1 g $BaSO_4$ aus $BaCl_2$ gefällt braucht 3153 g H_2SO_4 von 91 Proc.
1 g „ „ $Ba(NO_3)_2$ „ „ 1519 g „ „ „ „

Es besteht somit eine erhebliche Differenz zwischen dem aus dem Nitrat und Chlorid gefällten Baryumsulfat, dieselbe ist wahrscheinlich auf Rechnung der frei werdenden Salpetersäure zu setzen. Die Löslichkeit des Strontiumsulfats ist gleichfalls constant. 1 g $SrSO_4$ gebraucht 1256 g H_2SO_4 von 91 Proc.

R. A. Berry (1) hat vergebens versucht, das *Baryumnitrat mit Wasser krystallisirt* zu erhalten. Auch beim Krystallisirenlassen der gemischten Lösungen von Baryum- und Strontiumnitrat schied sich das Baryumnitrat wasserfrei ab, während das mit Krystallwasser sich abscheidende Strontiumnitrat kein Baryumnitrat enthielt. Schliefslich gelang es Ihm, durch Hineinbringen eines Krystalls von Strontiumnitrat in eine mit Baryum- oder Strontiumnitrat zugleich gesättigte Lösung und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure bei einer dem Gefrierpunkt des Wassers naheliegenden Temperatur, Krystalle zu erzielen, welche Baryum- und Strontiumnitrat in wechselndem Verhältnifs und 4 Mol. Krystallwasser enthielten.

Ch. W. Folkard (2) beschreibt ein *Doppelsalz von Calcium- und Natriumsulfat* $Na_2Ca(SO_4)_2$, welches sich bei der Umwandlung des essigs. Kalks in essigs. Natron mittelst Natriumsulfat bildet und sich beim Abdampfen der Lösung in perlmutterglänzenden Flitterchen ausscheidet. Es ist unlöslich in Alkohol und concentrirten Lösungen von Natriumacetat. Durch Wasser wird es zersetzt.

Ch. Delattre (3) macht nähere Angaben über die *Zersetzung des Dicalciumphosphats durch Wasser*. Das durch Behandlung des Monocalciumphosphats mit Wasser erhaltene Dicalciumphosphat war vollkommen rein und krystallinisch, bei

(1) Chem. News **44**, 190. — (2) Chem. News **43**, 6. — (3) Bull. soc. chim. [2] **35**, 358; vgl. Millot, JB. f. 1880, 285.

100° getrocknet entspricht es der Formel PO_4CaH, $2 H_2O$, bei 150° geht noch $^1/_2$ Mol. H_2O fort. Beim Kochen mit der 10fachen Menge Wasser zersetzt es sich in *Monocalcium-* und *Tricalciumphosphat.* Die Zersetzung ist jedoch keine vollständige, da das gebildete saure Phosphat sich mit dem neutralen zu verbinden trachtet, um wieder Dicalciumphosphat zu geben. Will man, daſs diese Zersetzung eine vollständige werde, so muſs man mit kalt dargestellten Lösungen des Dicalciumphosphats operiren.

F. M. Raoult (1) hat die Einwirkung der *Kohlensäure auf Aetzkalk* näher untersucht. Erhitzt man reine Kalkstücke, durch Glühen von Marmor in einem Perrot'schen Ofen dargestellt, in einem Glasballon auf einem Gasofen bis das Glas zu erweichen beginnt, und leitet nun sofort, nachdem man die Flamme gelöscht, einen raschen Strom trockener Kohlensäure ein, so absorbirt der Kalk mit groſser Energie die Kohlensäure und wird glühend. Dieser hübsche, auch für die Vorlesung sich eignende Versuch läſst sich auch mit gewöhnlichem Kalk ausführen, wofern derselbe nur nicht mehr als 2 bis 3 Proc. fremde Bestandtheile enthält und nicht bei einer zu hohen Temperatur gebrannt wurde. Bestimmt man die Gewichtszunahme des Kalks, nachdem das Erglühen aufgehört hat, so findet man immer, daſs von 2 Mol. CaO 1 Mol. CO_2 aufgenommen worden ist, so daſs daraus die Bildung eines basischen *Dicalciumcarbonats* $CaCO_3 . CaO$ wahrscheinlich wird. Es ist überhaupt unmöglich, auf diesem Wege zur Synthese des neutralen Calciumcarbonats zu gelangen. Das Dicalciumcarbonat nimmt zwar beim weiteren Darüberleiten von Kohlensäure noch weitere Mengen davon auf, aber auſserordentlich langsam, am vollständigsten noch bei beginnender Rothgluth unterhalb 550°. Nach 12 Stunden langsamen Darüberleitens hat sich die Verbindung 4 CaO, $3 CO_2$ gebildet. Von hier an verlangsamt sich die Aufnahme der Kohlensäure noch mehr, nach einer ganzen Woche beträgt die Zunahme nicht mehr als 1 Proc. Die mehr oder weniger starke

(1) Compt. rend. 92, 189.

Calcination des Kalks ist hierbei von grofsem Einflufs. Ein b
einer Temperatur oberhalb 1100° dargestellter Kalk nim
trockene Kohlensäure viel langsamer auf. Während ein a
Kalkhydrat bei Dunkelrothgluth dargestellter Kalk, wie ob
angegeben, Kohlensäure bis zu der Verbindung 4 CaO, 3 CO_2 au
nahm, konnte derselbe Kalk, nachdem er bis zur Weifsglu
erhitzt war, in derselben Zeit die Kohlensäure nur noch bis
der Verbindung 5 CaO, 2 CO_2 absorbiren. Diese geringe
Wirkungsfähigkeit ist nicht etwa in einer geringeren Durc
dringlichkeit des stark calcinirten Kalks, denn dieselbe zei
sich gleichmäfsig auch nachdem der Kalk in das feinste Pulv
verwandelt war, sondern in einer wirklichen Veränderung d
chemischen Eigenschaften des Kalks zu suchen, wie wenn sei
Moleküle sich condensirt oder polymerisirt hätten.

In einer späteren Mittheilung macht Derselbe (1) noch nähe
Angaben über die Eigenschaften dieser *basischen Calciumca
bonate.* Das Dicalciumcarbonat unterscheidet sich von eine
blofsen Gemenge von kohlens. Kalk und Kalk durch folgend
Verhalten : an feuchter Luft löscht es sich nicht, in trockene
Wasserdampf von 200° bleibt es unverändert, zu feinstem Pulv
zerrieben und mit Wasser angerührt erhärtet es wie Cemen
ohne sich merkbar zu erhitzen. Dieses Erhärten findet sowo
in feuchter kohlensäurefreier Luft als auch unter Wasser statt. D
wasserhaltige Product besitzt die Zusammensetzung $CaCO_3$. Ca
H_2O. Gepulvert und mit Wasser zerrieben verliert es al
mählich seinen ganzen Kalk. Wird es eine Stunde lang b
schwacher Rothgluth erhitzt, so verliert es sein Wasser ur
von diesem Momente an verhält es sich wie ein Gemenge vo
Kalk und Calciumcarbonat. Es erhitzt sich mit Wasser sel
stark und giebt einen dicken Brei, der sich vor Luft geschüt
unverändert erhält. — Bei der Bestimmung der Wärmemeng
welche beim Lösen dieser eigenthümlichen basischen Salze eine
seits und Gemengen von Calciumcarbonat und Aetzkalk andere
seits in Salpetersäure auftreten, ist Er zu folgenden Resultate

(1) Compt. rend. **92**, 1457.

gelangt : 5 g des basischen Carbonats oder des entsprechenden Gemenges von gleicher procentischer Zusammensetzung wurden in 500 ccm Zehntelnormalsalpetersäure bei einer Temperatur von 21° gelöst; hierbei entwickelten :

$\frac{(CaO)_2 . CO_2}{2}$	27,21 cal.
$\frac{CaCO_3 + CaO}{2}$	27,18 "
$\frac{(CaO)_2 . CO_2 . H_2O}{2}$	19,56 "
$\frac{CaCO_3 + Ca(OH)_2}{2}$	19,62 "

Hieraus ergiebt sich, dafs die Umwandlung des basischen Dicalciumcarbonats in ein Gemenge von neutralem Calciumcarbonat und Kalk von keinem thermischen Effect begleitet ist, und dafs bei der Wasseraufnahme der beiden dieselbe Menge Wärme entwickelt wird. Ein Unterschied zwischen den beiden findet jedoch insofern statt, als die Wasseraufnahme des basischen Carbonats erst nach zwei Tagen, die des Gemenges dagegen sofort vollendet ist. Ein basisches Carbonat von der Zusammensetzung $(CaO)_3 . (CO_2)_2$ verhält sich ganz ähnlich. Es erstarrt gleichfalls, wenn es pulverförmig mit Wasser angerieben wird. Das entstehende Hydrat entspricht der Formel $(CaO)_3(CO_2)_2 . H_2O$.

D e r s e l b e (1) hat auch die Einwirkung der *Kohlensäure auf Baryt und Strontian* untersucht und dabei dieselben Erscheinungen wahrgenommen. Die beiden Basen absorbiren unter den gleichen Bedingungen die Kohlensäure und werden rasch glühend; besonders schön zeigt sich diefs bei dem Baryt, welcher sich bis zur stärksten Rothgluth erhitzt. Die durch diese Absorption hervorgebrachten und mittelst eines Platin-Palladium-Pyrometers bestimmten Temperaturen waren mit Kalk circa 800°, mit Strontian circa 1050°, mit Baryt 1200°. Voraussichtlich werden, wenn man mit gröfseren Massen operirt, noch höhere Temperaturen hervorgebracht werden können. Wie der Kalk können auch Baryt und Strontian sich mit trockener

(1) Compt. rend. 92, 1110.

Kohlensäure zu keinem neutralen Carbonat vereinigen. Das *Baryumhyperoxyd* wird gleichfalls bei beginnender Rothgluth unter starker Wärme- und Sauerstoffentwickelung durch Kohlensäure zersetzt.

H. Lescoeur (1) hat die Existenz verschiedener *Hydrate des Chlorcalciums* durch Bestimmung ihrer Dissociationsspannung nachzuweisen versucht. Seine Beobachtungen finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeutet: h die Tensionsmaxima bei 100° in Millimeter Quecksilber ausgedrückt; p das Gewicht krystallisirten Chlorcalciums $CaCl_2$, $6 H_2O$ in 100 Thln. Wasser:

$CaCl_2 + n H_2O$	h	p	
$CaCl_2 + 81,38\ H_2O$ . .	740	16,13	flüssig
$CaCl_2 + 13,73\ H_2O$ . .	580	157,4	
$CaCl_2 + 9,95\ H_2O$ . .	433	307,6	
$CaCl_2 + 9,40\ H_2O$ . .	364,5	357,3	
$CaCl_2 + 5,25\ H_2O$ . .	204		fest.
$CaCl_2 + 4,38\ H_2O$ . .	133		
$CaCl_2 + 4,04\ H_2O$ . .	132		
$CaCl_2 + 3,95\ H_2O$ . .	134		
$CaCl_2 + 3,12\ H_2O$ . .	133		
$CaCl_2 + 2,09\ H_2O$ . .	132		
$CaCl_2 + 1,99\ H_2O$ . .	60		
$CaCl_2 + 1,03\ H_2O$ . .	59		
$CaCl_2 + 0,87\ H_2O$ . .	26		Die Tension stellt sich nur sehr langsam her, die Bestimmungen sind daher unsicher.
$CaCl_2 + 0,46\ H_2O$ . .	14		

Wie man sieht, vermindern sich die Tensionen mit abnehmendem n bis auf $4 H_2O$, von 4 bis $2 H_2O$ bleibt die Tension fast constant auf 132, im Moment wo n gleich 2 wird vermindert sich die Tension plötzlich um mehr als die Hälfte, um dann für alle Werthe zwischen 2 und 1 wieder constant zu werden. Bei weniger als $1 H_2O$ tritt dann wieder eine rasche Abnahme der Tension ein. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich mit Sicherheit die Existenz zweier Hydrate: $CaCl_2$, $2 H_2O$ und $CaCl_2$, $4 H_2O$; in den wässerigen Lösungen ist auch noch das Hydrat

(1) Compt. rend. **92**, 1158; Bull. soc. chim. [2] **36**, 2.

$CaCl_2$, $6 H_2O$ anzunehmen, doch scheint dasselbe nur bei einem Ueberschuſs von Wasser unter der angegebenen Temperatur von 100° bestehen zu können. Er hat ferner durch Anwendung der Dämpfe von Aether, Holzgeist, Aethyl- und Amylalkohol die Tension der beiden Hydrate auch bei anderen Temperaturen bestimmt:

Temperatur	$CaCl_2$, $2 H_2O$	$CaCl_2$, $4 H_2O$
35,5°	4 mm	8,5 mm
65°	13 „	32 „
78	24 „	57 „
100	60 „	132 „
129	175 „	— „

Bei 129° hört das System $CaCl_2$, $4 H_2O$ auf, wie eine bestimmte Verbindung sich zu verhalten.

J. B. Heindl (1) hat die krystallinischen *Verbindungen des Chlorcalciums mit Alkoholen* (2) näher untersucht. Chemisch reines wasserfreies gepulvertes Chlorcalcium wurde in dem Alkohol gelöst und die durch Absetzenlassen geklärte Lösung über Schwefelsäure verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit dem betreffenden Alkohol gewaschen und auf einer porösen Porcellanplatte ausgebreitet über Schwefelsäure oder besser Chlorcalcium von anhängendem Alkohol befreit. Längere Berührung mit der Atmosphäre, sowie ein Abpressen zwischen Filtrirpapier ist zu vermeiden. Untersucht wurden die Verbindungen mit *Aethyl-*, *Isobutyl-* und *Gährungsamylalkohol*; in allen drei Fällen entsprachen die krystallinischen Verbindungen den Formeln : $CaCl_2 + 3 C_2H_6O$; $CaCl_2 + 3 C_4H_{10}O$; $CaCl_2 + 3 C_5H_{12}O$.

Kajander (3) ist bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der Lösung des *durch Destillation gereinigten Magnesiums* in den verschiedenen Säuren zu genau den gleichen Resultaten gelangt, wie bei Seinen früheren (4) mit nicht destillirtem

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 583; Monatsh. f. Chem. **2**, 200. — (2) Graham, Pogg. Ann. **15**, 150; Kane, Ann. Chem. Pharm. **19**, 168; Chodnew, JB. f. 1849, 409; Linnemann, JB. f. 1865, 488; Johnson, JB. f. 1854, 576. — (3) Bull. soc. chim. [2] **35**, 169 (Corresp.). — (4) JB. f. 1880, 11.

Magnesium angestellten Versuchen. Die Wirkungsweise d
Kieselfluorwasserstoffsäure und der *Phosphorsäure* ist ganz ve
gleichbar mit derjenigen anderer anorganischen Säuren. Fü
die *Citronensäure* ist die Lösungsgeschwindigkeit dieselbe wi
für die organischen Säuren. Er hat ferner die *Geschwindigkeit d*
Lösung des kohlens. Calciums in Säuren bestimmt und gefunde
dafs die bei Magnesium erhaltenen relativen Werthe auch au
diese Reactionen gleich anwendbar sind. Die Wirkung de
Chromsäure auf den Marmor weicht nicht von derjenigen an
derer unorganischer Säuren ab.

H. Beckurts (1) hat eine ausführliche Abhandlung übe
Carbonate des Magnesiums veröffentlicht. Er bespricht zunäch
die fabrikmäfsige Darstellung der Magnesia alba nach dem Ve
fahren von Pattinson (2) aus Dolomit, und theilt dann Sei
Beobachtungen über die einzelnen Verbindungen der Magnes
mit Kohlensäure mit. Das *neutrale Magnesiumcarbonat* MgC
+ 3 H_2O wird durch Verdunsten der mit Kohlensäure gesättigt
Lösung der Magnesia alba in Wasser, oder des beim Fäll
eines Magnesiumsalzes in der Kälte mit Natriumcarbonat res
tirenden Filtrats erhalten. Es bildet je nach der Abscheidu
feine büschelförmig vereinigte Nadeln oder grofse glatte Krust
die an der Luft nicht verwittern und das spec. Gew. 1,8
besitzen. Bei 100° verliert es weniger als 2 Mol. H_2O, währe
der Rest erst bei höherer Temperatur, aber nicht ohne gleic
zeitigen Verlust von Kohlensäure entweicht. 100 Thle. Wass
lösen bei 19° 0,1518 Thle. des krystallisirten Salzes, oder 1 T
Salz löst sich in 658 Thln. Wasser. In mit Kohlensäure un
gewöhnlichem Druck gesättigten Wasser ist die Löslichk
ungefähr 9mal gröfser, 1 Thl. Carbonat löst sich in 72,4 Th
kohlensäurehaltigen Wassers von 20°. In Wasser, das un
höheren Drucken mit Kohlensäure gesättigt ist, nimmt die L
lichkeit noch weiter zu. 1 Thl. $MgCO_3$, 3 H_2O löst sich b
2 atm in 30,5 Thln. Wasser; bei 3 atm in 26,0 Thln. Wass

(1) Arch. Pharm. [3] **18**, 429; **19**, 13. — (2) Jahresber. f. Techn
f. 1863, 335.

4 atm in 21,1 Thln. Wasser; bei 5 atm in 17,09 Thln. sser (1). Dasselbe Salz erhielt Er auch beim Vermischen 50° warmen Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumbonat. Der anfangs sehr voluminöse Niederschlag wurde h 12stündigem Verweilen in der Flüssigkeit bei Zimmerperatur compacter und krystallinisch. Danach wäre die gabe von Hager, daſs zur Bildung dieses Salzes warme Lösungen nöthig seien, zu berichtigen. Salze mit m andern Krystallwassergehalt, wie das von Fritzsche (2) chriebene, in Tafeln krystallisirende und an der Luft verternde Salz $MgCO_3$, $5H_2O$, oder das von Marignac (3) Damour (4) beobachtete Salz mit 4 Mol. H_2O konnte Er ht erhalten. Auch die Frage, ob in der Lösung des neutralen bonats in kohlensäurehaltigem Wasser ein saures Carbonat unehmen sei oder nicht, sucht Er genauer als es bis jetzt chehen ist, durch Ermittelung des zwischen Magnesia und hlensäure in einer solchen Lösung bestehenden Verhältnisses beantworten. Da nach diesen Bestimmungen ziemlich genau 1 MgO 2 CO_2 kommen, und da ferner das neutrale Salz chmacklos ist, die Lösung desselben in kohlensäurehaltigem r den eigenthümlich bittern Geschmack der Magnesiumsalzngen besitzt, so hält Er die Existenz eines *sauren Magnencarbonats* in einer solchen Flüssigkeit für sehr wahrscheinl. Erhitzt man diese Lösung auf etwa 70°, so scheidet sich der das neutrale Salz aus, erhitzt man jedoch schnell zum chen, so wird ein *basisches Magnesiumcarbonat* abgeschieden, ches nach zahlreichen übereinstimmenden Analysen die Forl $5MgCO_3, 2Mg(OH)_2 + 7H_2O$ besitzt, welche auch als Ausck für die Zusammensetzung der nach dem Pattinson'schen rfahren gewonnenen Magnesia alba angesehen werden darf. Die ch Fällung aus Magnesiumsalz mit Natriumcarbonat entstenden Niederschläge entsprechen am besten der Formel $3MgCO_3$, $(OH)_2 + 4H_2O$. Durch Kochen von lufttrockenem neutralem

(1) Vgl. die folgende Mittheilung. — (2) Pogg. Ann. **37**, 310. — (3) JB. 855, 344. — (4) JB. f. 1857, 85.

Magnesiumcarbonat mit viel Wasser erhielt Er ein Salz, welche der Formel $3 MgCO_3, Mg(OH)_2 + 5 H_2O$ entsprach. Für die be sonders in England dargestellte *Magnesia carbonica ponderosa* welche unter dem Mikroskop aus rundlichen amorphen Körnern bestehend sich erweist, bestätigt Er die Formel $3 MgCO_3$, Mg($+ 5 H_2O$. Die aus einer Lösung von saurem Magnesiumcar bonat durch Magnesia niedergeschlagene Verbindung gehör gleichfalls der schweren Modification an. Zum Schlusse mach Er noch einige Angaben über die Prüfung der Magnesia car bonica und der Magnesia usta, sowie über die spec. Gew. de auf verschiedene Weise erhaltenen Präparate von Magnesia usta Die aus leichter Magnesia alba gewonnene hat das spec. Gew 2,74, die aus der schweren Modification dargestellte das spe Gew. 3,057 und die aus dem neutralen Carbonat durch Glühe erhaltene das spec. Gew. 3,69.

P. Engel und J. Ville (1) haben die *Löslichkeit d kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser*, worüb bis jetzt nur unvollständige und wenig übereinstimmende B obachtungen vorliegen (2), unter verschiedenen Drucken b stimmt. Unter dem Druck von 763 mm und bei der Temperat von 19,5 löst 1 Liter mit Kohlensäure gesättigten Wasse 25,79 g $MgCO_3$. Mit steigendem Druck nimmt die Löslichk rasch zu, wie diefs folgende Tabelle zeigt :

Drucke in Atmosphären	Temperatur	Menge des in 1 Liter ge sten Magnesiumcarbona
1,0	19,5°	25,79
2,1	19,5	33,11
3,2	19,7	37,3
4,7	19,0	43,5
5,6	19,2	46,2
6,2	19,2	48,5
7,5	19,5	51,2
9,0	18,7	56,6.

Sie haben ferner constatirt, dafs Veränderungen der Te

(1) Compt. rend. **93**, 340. — (2) Bineau, JB. f. 1857, 85; Merk Jahresber. der Technologie f. 1867, 213; Cossa, JB. f. 1869, 1242; die JB. S. 213.

peratur bei gleichbleibendem Druck die Löslichkeit auf sehr merkbare Weise modificiren :

Drucke in mm	Temperatur	Menge des in 1 Liter gelösten Carbonats
751	13,4°	28,45
763	19,5	25,79
762	29,3	21,95
764	46,0	15,7
764	62,0	10,35
765	70,0	8,1
765	82,0	4,9
765	90,0	2,4
765	100,0	0,0.

K. Haushofer (1) hat die Krystallform des früher von Stein (2) beschriebenen *Trimagnesiumphosphats* $Mg_3P_2O_8.22H_2O$ näher bestimmt. Es sind sehr kleine farblose Täfelchen des monosymmetrischen Systems : a : b : c = 0,5188 : 1 : 0,5741; β = 59°29'. Beobachtete Flächen : ∞P(110), ∞P' $^3/_2$(320), ∞P $^3/_2$(230), ∞P∞(010), P∞(011) und 0P(001).

G. Gustavson (3) giebt eine Vorschrift zur Bereitung einer *Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff.* In eine Stöpselflasche werden die zur Bildung von Al_2J_6 nöthigen Mengen von Jod und Aluminiumstückchen gebracht und wird die dreifache Menge Schwefelkohlenstoff dazu gegossen. Die Flasche wird dann bei Zimmertemperatur ins Wasser gestellt, am folgenden Tage herausgenommen, geschüttelt, wobei geringe Erwärmung wahrzunehmen ist, und wieder ins Wasser gestellt. Am nächsten Tage ist dann die Lösung fertig.

P. G. Silber (4) hat die durch Einwirkung von Soda auf Kaolin entstehenden, für die Beurtheilung der Constitution des Ultramarins wichtigen *Natriumaluminiumsilicate* näher untersucht. Wird ein inniges Gemisch gleicher Mol. *Kaolin* und Soda einer Temperatur, wie sie etwa in Ultramarinöfen herrscht, ausgesetzt, so wird, wie schon Gmelin fand und R. Hoff-

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 137. — (2) JB. f. 1877, 1003. — (3) Ber. 1881, 1705; Ausz. aus J. der russ. phys.-chem. Ges. 1881, 1, 288. — (4) Ber. 1881, 941.

mann (1) bestätigte, ein Silicat von der Zusammensetzung des *Nephelins*, $Si_2Al_2Na_2O_8$, erhalten. Aus dem nicht im Geringsten gesinterten Product lassen sich durch Wasser nur Spuren von löslichen Salzen ausziehen, Salzsäure bewirkt sofort Gallertbildung. Der durch Salzsäure nicht zersetzbare Theil ist minimal; bei Anwendung von weniger Soda nimmt er zu, der durch Salzsäure zersetzbare Theil besitzt aber wieder genau die Zusammensetzung des Nephelins. Die Isolirung eines natriumreicheren Silicats macht gröfsere Schwierigkeiten, da Gemische von Kaolin mit dem doppelten Verhältnifs von Soda schon zum Sintern geneigt sind. Bei lockerer Füllung gelang es jedoch, in den oberen Theilen des Tiegelinhalts eine lockere Masse zu erhalten, die an Wasser neben etwas Soda nur sehr wenig kieselsaures Natron abgab, sich durch Salzsäure vollständig unter Gallertbildung zersetzte und der Formel $Si_2Al_2Na_4O_9$ leidlich entsprach. Er ist der Ansicht, dafs beiden Verbindungen ein dreifach so hohes Molekulargewicht beigelegt werden müsse, und schliefst diefs zunächst für die natriumärmere Verbindung aus ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoffgas bei höherer Temperatur und gegen Silbernitratlösung. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom auf 150° ist es nur möglich, $^1/_3$ des im Silicat ursprünglich vorhandenen Natriums zu entfernen, während die andern $^2/_3$ Natrium einer ferneren Einwirkung der Säure widerstehen. Ebenso wird beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Silberlösung unter Druck nur $^1/_3$ des Natriums durch Silber substituirt, so dafs die Einwirkung gemäfs der Gleichung: $3(Si_2Al_2Na_2O_8) + 2AgNO_3 = Si_6Al_6Na_4Ag_2O_{24} + 2NaNO_3$ stattgefunden hatte. Durch Einwirkung von Chlornatrium auf dieses Silbersubstitutionsproduct gelingt es wieder, etwas mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Silbers in der Form von Chlorsilber zu entfernen. Verschieden davon verhält sich das *natriumreichere Silicat* $Si_2Al_2Na_4O_9$. Durch Einwirkung des Salzsäuregases in der oben angedeuteten Weise werden $^3/_4$ des Natriums leicht daraus entfernt, ferner läfst sich durch Erhitzen

(1) JB. f. 1879, 1153.

mit überschüssiger Silberlösung alles Natrium darin durch Silber ersetzen. Es entsteht ein schön canariengelbes, dem Heumann'schen Silberultramarin im Aeufsern gleichendes Pulver von der Zusammensetzung $Si_2Al_2Ag_4O_9$. Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlornatriumlösung auf dieses Silbersilicat läfst sich schliefslich wieder alles Silber in der Form von Chlorsilber entziehen; der bleibende Rückstand läfst jedoch auf eine tiefgehende Zersetzung schliefsen. Es ist Ihm ferner geglückt, durch Erhitzen von Soda mit einem Gemisch von Kaolin und Kieselerde einige Male ein Silicat zu erhalten, das im salzsäurelöslichen Theil mit der Formel $Si_3Al_2Na_2O_{10}$ übereinstimmende Zahlen gab und dadurch mit dem natürlich vorkommenden *Natrolith* in näherer Beziehung steht. Die Darstellung einer solchen kieselsäurereicheren Verbindung scheint jedoch nicht mit der gleichen Leichtigkeit von Statten zu gehen, wie die Bildung des Nephelins, namentlich gilt diefs für die natriumreicheren Verbindungen dieser Trisilicate, welche leicht unter Bildung von kieselsaurem Natron in die Verbindungsverhältnisse des Nephelins (Disilicat) zurückfallen.

E. Beckmann (1) macht Mittheilung über *Baryumaluminate* und *basische Haloïdsalze des Baryums*. Erwärmt man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit genügend Barytwasser, so geht es gröfstentheils in Lösung. Bei einem nicht allzugrofsen Ueberschufs scheiden sich beim Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit asymmetrische, zunächst durchsichtige, später trübe werdende Krystalle von der Zusammensetzung Al_2O_3, $2BaO + 5H_2O$ aus. Die abgegossene Mutterlauge liefert beim Erkalten keine weiteren Krystalle; nach einigen Tagen scheidet sich jedoch ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab, welcher gewöhnlich auf 1 Al_2O_3 1,2 BaO enthält. Ueberläfst man eine Lösung von 1 Thl. Al_2O_3, $2BaO + 5H_2O$ in 15 Thln. Wasser sich selbst, so bildet sich nach einigen Wochen eine unter dem Mikroskop undeutlich krystallinische weifse Abscheidung Al_2O_3, $BaO + 7H_2O$. Wird eine Auflösung von 1 Thl.

(1) Ber. 1881, 2151.

Al_2O_3, 2 BaO + 5 H_2O nach Zusatz von 10 Thln. Barythydrat eingekocht, so entstehen zunächst durchsichtige, bald trübe werdende Krystallwärzchen oder krystallinische Krusten Al_2O_3, 3BaO + 7 bis 11 H_2O. Aus ihrer wässerigen Lösung scheidet sich beim Einkochen nur Al_2O_3, 2 BaO + 5 H_2O ab. Das Wasser ist in diesen Verbindungen zum Theil sehr fest gebunden. Bei andauerndem Erhitzen auf 250° hinterbleiben Rückstände von der Zusammensetzung : Al_2O_3, BaO + H_2O; Al_2O_3, 2 BaO + H_2O; Al_2O_3, 3 BaO + 2 H_2O, und selbst mäfsige Rothgluth genügt nicht zur vollständigen Entwässerung; die beiden letzteren Verbindungen halten Wasser in beträchtlicher Menge selbst dann noch zurück, wenn sie mit Kaliumdichromat geschmolzen werden, wodurch selbst entwässertes Barythydrat $Ba(OH)_2$, das entgegen früheren Angaben schon durch Erhitzen des krystallisirten Hydrats auf 120° erhalten werden kann, sein Wasser vollständig verliert. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf die wässerige Lösung der genannten Verbindungen wird alle Thonerde und aller Baryt in unlösliche mikroskopisch-krystallinische Verbindungen übergeführt. Im trockenen Zustande erstreckt sich dagegen die Reaction nicht so weit. Die Verbindung Al_2O_3, BaO + 7 H_2O wird von Kohlensäure bei keiner Temperatur afficirt. Bei Glühhitze nimmt Al_2O_3, 2 BaO + 5 H_2O nicht ganz 1 Mol., Al_2O_3, 3 BaO + 7 bis 11 H_2O nicht ganz 2 Mol. Kohlensäure auf; beim Behandeln mit siedendem Wasser werden alkalisch reagirende Lösungen erhalten, aus welchen durch Alkohol die Verbindung Al_2O_3, BaO niedergeschlagen wird. Wird 1 Mol. Aluminiumchlorid mit 3 Mol. Baryt zusammengebracht, so wird es vollkommen zersetzt unter Abscheidung von Thonerdehydrat; wird mehr Baryt hinzugesetzt, bis das Thonerdehydrat fast vollständig wieder gelöst ist, so scheiden sich beim Einkochen krystallinische Krusten von der Zusammensetzung Al_2O_3, BaO, 3 $BaCl_2$ + 6 H_2O aus. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Einkochen Krystallkrusten, welche bei gleichem Verhältnifs BaO : 3 $BaCl_2$ weniger Thonerde (schliefslich nur 0,7 Proc. Al.) enthalten. Die Verbindung Al_2O_3, BaO, 3 $BaCl_2$ + 6 H_2O erhält man auch in Form eines aus mikroskopischen Nädelchen

bestehenden Niederschlags, wenn man versucht, eine kalte concentrirte wässerige Lösung des Baryumaluminats Al_2O_3, 2BaO + $5H_2O$ mit Chlorbaryum zu sättigen. Beim Erwärmen löst sich ein Theil oder die ganze Fällung wieder auf; sie scheidet sich aber beim Erkalten in mikroskopischen kurzen Prismen wieder ab. Diese verlieren selbst bei 150° noch kein Wasser. Wird die aus Aluminiumchlorid und Barytwasser hergestellte Lösung nicht so weit eingedampft, dafs während des Siedens Abscheidung erfolgt, oder wird eine verdünntere Lösung von Al_2O_3, 2BaO + $5H_2O$ mit Chlorbaryum versetzt, so krystallisiren nach einiger Zeit Warzen mit deutlich hexagonaler Randfläche, welche der Zusammensetzung Al_2O_3, BaO, $BaCl_2$ + $11H_2O$ entsprechen. Durch Behandlung der concentrirten Lösung von Al_2O_3, 2BaO + $5H_2O$ oder Al_2O_3, BaO + $7H_2O$ mit genügenden Mengen Brombaryum oder Jodbaryum werden Niederschläge oder Krystallisationen von der Zusammensetzung Al_2O_3, BaO, $BaBr_2$ + $11H_2O$ und Al_2O_3, BaO, BaJ_2 + $11H_2O$ erhalten. Sie verlieren beim Erhitzen auf 250° ihr Wasser bis auf 1 Mol., das erst in der Rothgluth ausgetrieben wird. Die wässerige Lösung dieser halogenhaltigen Verbindungen zersetzt sich nach einiger Zeit, indem sich Abscheidungen von geringerem Baryum- und Halogengehalt bilden. Kohlensäure fällt sämmtliches Aluminium und einen Theil des Baryums, so dafs nur die Baryumhalogenüre gelöst bleiben. Bezüglich der *basischen Haloïdsalze des Baryums* giebt Er abweichend von André (1) an, dafs beim Krystallisirenlassen der in wechselnden Verhältnissen gemischten Lösungen von Chlorbaryum und Barythydrat Krystallblättchen erhalten werden, welche bei der Analyse auf Gemische von *Baryumoxychlorid* Ba(OH)Cl + $2H_2O$ mit Barythydrat $Ba(OH)_2$ + $8H_2O$ stimmen. In einem Falle bei Anwendung von überschüssigem Chlorbaryum wurden fettglänzende Blättchen beobachtet, welche einem Gemisch von 1 Mol. Ba(OH)Cl mit 2 Mol. $BaCl_2$ entsprachen. In ähnlicher Weise läfst sich auch ein analog zusammengesetztes *Baryum-*

(1) Dieser Bericht, siehe theoret. Theil „Thermochemie“.

oxybromid $Ba(OH)Br + 2H_2O$ erhalten, während das entsprechende *Baryumoxyjodid* etwas abweichend, $Ba(OH)J + 4H_2O$, zusammengesetzt ist.

B. Brauner (1) hat nachgewiesen, dafs *Cer* Verbindungen wie $CeFl_4 + H_2O$ und $3KFl, 2CeFl_4 + 2H_2O$ liefern kann, aus welchen ein höherer chemischer Werth für dasselbe hervorgeht, als aus dem Oxyd Ce_2O_3. Das Cer ist daher nicht zu den dreiwerthigen, sondern zu den vierwerthigen Elementen, wie Titan, Zirkonium und Thorium zu zählen. Aehnlich schliefst sich das *Didym* mit einer von Ihm dargestellten höheren Oxydationsstufe Di_2O_5 den fünfwerthigen Elementen an. Da es nun bis jetzt meistens noch nicht versucht wurde, bei den seltenen Erdmetallen die höhere Oxydationsstufe darzustellen, so erscheint es vorderhand noch nicht nöthig, alle bis jetzt entdeckten seltenen Erdmetalle, weil sie Oxyde der Formel R_2O_3 bilden, in die Reihe der dreiwerthigen Elemente, worin sie nach dem periodischen System der Elemente allerdings nicht unterzubringen sind, zu verweisen. Unter diesen Umständen ist es aber auch nicht nöthig, dieses System in seiner gegenwärtigen Form zu verwerfen. Dasselbe wird vielmehr bis zu einem gewissen Grade als Grundlage und Richtschnur bei weiteren Experimenten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zu dienen haben.

Delafontaine (2) macht weitere Angaben über das *Decipium* und *Samarium* (3). Bei der methodischen Behandlung der in der Glaubersalzlösung schwerlöslichsten Doppelsulfate des Natriums und der Erdmetalle des Samarskits mit kaltem Wasser zeigte sich, dafs die Decipinerde von 1878 in Wirklichkeit eine Mischung zweier neuen Oxyde, eines vom Aequivalentgewicht ungefähr 130, und eines anderen von beträchtlich geringerem Aequivalentgewicht war. Das erste Oxyd scheint kein Absorptionsspectrum zu geben, das zweite giebt dagegen

(1) Chemikerzeit. 1881, 791; Bericht über die Naturforscherversammlung in Salzburg. — (2) Compt. rend. **93**, 63; Chem. News **44**, 67. — (3) JB. f. 1878, 259; 1880, 294 u. ff.; vgl. auch Lecoq de Boisbaudran, JB. f. 1879, 244.

das schon früher beschriebene. Für das Metall der ersteren Erde behält er den Namen Decipium bei, und gilt für dasselbe das schon im Jahresbericht für 1880, 298 Gesagte, mit Ausnahme des das Absorptionsspectrum betreffenden Paragraphen. Für das andere Metall hält Er den Namen *Samarium* für angezeigt. Das Aequivalentgewicht der Samarinerde überschreitet nicht den Werth 117, es ist wahrscheinlich etwas niedriger als diese Zahl. Bei gleicher Concentration zeigt seine Lösung viel intensivere Absorptionsstreifen, als die Erde vom Jahr 1878 mit einem Aequivalentgewicht von 122. Er hält es ferner für wahrscheinlich, dafs die von Marignac (1) beschriebene Erde Y_β vom Aequivalentgewicht 115 identisch mit der Samarinerde sei. Die Erde Y_α könnte dann möglicherweise ein Gemenge von Decipin- und Terbinerde sein.

Lecoq de Boisbaudran (2) bringt ausführliche Mittheilungen über die *Reactionen und das Verhalten der Galliumsalze* (3). Das aus salzs. Lösung gefällte Schwefelkupfer ist galliumfrei, aber es nimmt merkbar Gallium auf, wenn es sich aus essigs. oder ammoniakalischer Lösung bildet. Die Sulfüre des Mangans und Eisens reifsen eine beträchtliche Menge Gallium mit. Das Schwefelsilber enthält ebenfalls Gallium, wenn es aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt wird, das Schwefelarsen wird nur beim Fällen aus essigsaurer Lösung galliumhaltig, aus salzsaurer aber nicht. Man kann die Fällbarkeit des Galliums durch Ammoniak oder Schwefelammonium verhindern, wenn man etwas Weinsäure zusetzt. Ueberläfst man eine neutrale Lösung von Galliumalaun längere Zeit sich selbst, so bildet sich ein weifser Niederschlag eines basischen Salzes, welches von Schwefelsäure schwierig, von Salzsäure leicht gelöst wird. Kalk und Eisenoxyd (durch Kalihydrat gefällt) machen gleichfalls eine merkbare Quantität des Galliums unlöslich. Ferrocyankalium giebt mit Galliumsalzen einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, welcher sich mit angesäuertem Wasser auswaschen läfst;

(1) JB. f. 1880, 296. — (2) Compt. rend. **93**, 816. — (3) JB. f. 1876, 241; f. 1877, 251; f. 1878, 251 u. ff.

von reinem Wasser würde er etwas gelöst werden. Diese Reaction gelingt auch bei der Gegenwart beträchtlicher Mengen Aluminiumsalze; durch Weinsäure wird sie gleichfalls nicht gehindert. In einer Lösung, welche $^1/_{115000}$ Gallium enthält, wird durch Ferrocyankalium eine merkbare Trübung, in einer solchen, die $^1/_{175000}$ Ga enthält, noch eine schwache Trübung nach einigen Stunden hervorgebracht. Die sehr voluminösen Niederschläge sind mehr oder weniger gebläut durch die Bildung kleiner Mengen Berlinerblau, sie filtriren sich, wenn man sie hat absetzen lassen, gut ab. In einer Lösung, welche wenig Gallium und viel essigsaures Ammoniak oder Natron enthält, wird beim Kochen nur eine geringe Menge von Galliumoxyd abgeschieden. Verdünnte Lösungen von saurem Galliumacetat mäfsig mit essigsaurem Ammoniak versetzt, trüben sich in der Hitze und scheiden beim Kochen den gröfsten Theil des Oxyds ab, während nur Spuren in der Lösung bleiben. Eine saure und verdünnte Lösung von Galliumchlorid wird in der Kälte durch essigsaures Ammoniak nicht gefällt, in concentrirter Lösung kann sich ein Theil des Galliums abscheiden, selbst bei niederer Temperatur. Die Galliumsalze der starken Mineralsäuren werden durch Ammoniak bei längerem Kochen vollständig unter Abscheidung von Galliumoxyd zerlegt. Bei der Extraction des Galliums aus Erzen hat man häufig Gelegenheit, grofse Massen von Filtrirpapier mit kochendem Königswasser zu behandeln. Wenn man hierbei Sorge trägt, die Flüssigkeit vor dem Filtriren zu verdünnen, so erhält man Filtrate, welche sehr leicht ihr Galliumoxyd nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oder kohlensaurem Baryt oder Kalk beim Kochen abscheiden. Das Baryumcarbonat fällt vollständig das Galliumoxyd schon in der Kälte, der Niederschlag enthält jedoch eine beträchtliche Menge Zink, wenn dieses Metall in der ursprünglichen Lösung existirte; in dieser Hinsicht wirkt Calciumcarbonat günstiger, welches weniger rasch Zink mit niederschlägt. Man fällt leicht und vollständig das *Galliumoxyd*, wenn man seine siedende saure Lösung zuerst mit etwas Natriumsulfit, um Eisenoxyd zu reduciren, behandelt, dann mit kohlensaurem Natron bis zur ungefähren, aber nicht vollständigen

Sättigung, und schliefslich mit einem kleinen Ueberschuß von kohlensaurem Kalk versetzt. Die aus den Zinkblenden durch Ausziehen mit Königswasser erhaltenen, sehr complicirten Lösungen können mit Vortheil durch metallisches Eisen an Stelle des theuern Zinks reducirt werden.

Lecoq de Boisbaudran (1) theilt Untersuchungen über die *Chloride des Galliums* mit. Galliummetall wird von trockenem Chlor schon in der Kälte unter beträchtlicher Wärmeentwickelung angegriffen. Wenn man dabei mäfsig erwärmt, oder eine gröfsere Menge des Metalls hat, so verbrennt es mit einer fahlen Flamme. Bei schwachem Chlorstrom und geeignetem Erwärmen bemerkt man sehr bald eine das Metall umgebende farblose, stark lichtbrechende, wenig flüchtige Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus dem Monochlorid besteht. Bei überschüssigem Chlor ist das gebildete Product viel schmelzbarer und flüchtiger; es ist ein *Perchlorid*, welches leicht durch Sublimation in schönen, weifsen, langen Krystallen erhalten werden kann. Das *Galliumchlorür* hat die Formel $GaCl_2$ und entspricht somit in seiner Zusammensetzung den Chlorüren des Eisens, Zinks, Calciums u. s. w. Wasser wirkt sehr heftig darauf ein, an feuchter Luft zerfliefst es zu einem weifsen klaren Syrup unter Entwickelung von etwas Gas. In salpetersäurehaltiges Wasser gegossen bildet dieser Syrup am Boden des Gefäfses eine Schicht, aus welcher Tausende von kleinen Gasbläschen aufsteigen, bis die Lösung des Syrups vollendet ist. Bringt man vorsichtig und langsam flüssiges Wasser mit dem Galliumchlorür in Berührung, so bräunt sich das Salz und der entstehende Syrup besitzt eine eben solche Farbe; geschieht der Wasserzusatz weniger vorsichtig, so wird die ganze Masse chocoladebraun, es bilden sich braune flockige Massen und Ströme von Gas entweichen. Wenn endlich der Wasserzusatz auf einmal erfolgt, so tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein, das Wasser erfüllt sich mit einem reichlichen, flockigen, grauschwarzen Niederschlag, welcher 2 bis 3 Stunden lang Gas-

(1) Compt. rend. **93**, 294.

blasen entwickelt, allmählich weifs wird und dann ganz Aussehen des gewöhnlichen Galliumoxyds annimmt, dabei a immer mehr an Volumen abnimmt und sich nach einiger Z in der Kälte fast ganz, bei 100° vollständig wieder aufl Durch Wasserzusatz wird diese Lösung nicht getrübt, du Ammoniak entsteht ein reichlicher Niederschlag von Galli oxyd. Es scheint danach ein *lösliches Oxychlorid* des Galli zu existiren. Die grauen Flocken lösen sich in verdünn Mineralsäuren unter Gasentwickelung, die frisch bereitete s saure Lösung reducirt energisch Kaliumpermanganat, wie a der graue Niederschlag selbst, nicht aber das Wasser, in d er sich befindet. Das Gas, welches sich aus dem Galliumchlo durch Zusatz von Wasser bildet, riecht stark, ähnlich Schwefelwasserstoff, aber auch an den Geruch des aus Z und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs erinnernd. bräunt ein wenig mit Blei-, Silber- und Kupferlösung geträn Papiere; die Flüssigkeit, woraus es sich entwickelt, zeigt gegen diese Eigenschaft nicht. Augenscheinlich bildet sich nach der Menge des Wassers entweder wasserhaltiges Chlo oder Galliumoxydul, beides Körper, welche mit grofser Begie Sauerstoff aufnehmen und daher Wasser zersetzen. Der hierbei entwickelnde Wasserstoff scheint sich theilweise Gallium zu verbinden. Nimmt man zum Lösen statt Wa oder verdünnter Salpetersäure eine stärkere Salpetersäure findet nur eine schwache Bräunung und keine Gasentwicke statt, man bemerkt dann nur das Auftreten von Untersalpe säuredämpfen. Das Galliumchlorür schmilzt bei ungefähr und siedet gegen 535°; einmal flüssig, hält es sich sehr le im Zustande der Ueberschmelzung monatelang. Im festen stande bildet es schöne weifse Krystalle, manchmal sind selben nur halb durchsichtig und von grauer Farbe; eine M fication, die besonders bei längerem Erhitzen entsteht, und welche auch die weifsen Krystalle übergehen, wenn man bis nahe an ihren Schmelzpunkt erhitzt. Das *Galliumchlorid*

(1) Compt. rend. **93**, 329.

Ga_2Cl_4 schmilzt bei 75,5° und siedet gegen 215 bis 220°, der Siedepunkt liegt jedoch in Folge der leichten Bildung überhitzter Dämpfe wohl etwas niedriger. Es zeigt, wie das Chlorür, die Eigenschaften der Ueberschmelzung, doch in einem weniger ausgesprochenen Grade, und krystallisirt durch Abkühlung oder durch Sublimation; die Krystalle sind etwas länger als die des Chlorürs. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es Gase, wie Stickstoff und Chlor, welche es bei seiner Krystallisation wieder entläfst. Aus jedem Krystall entweichen bei seiner Bildung zahlreiche Bläschen. Seine Dampfdichte wurde bei 273° = 11,9 gefunden (berechnet für Ga_2Cl_6 = 12,2), bei höheren Temperaturen tritt Dissociation ein. Im Quecksilberdampf wurde die Dichte gleich 10,0, im Schwefeldampf nur noch gleich 7,8; nach Bestimmungen von Friedel mit dem V. Meyer'schen Apparat (1) im ersteren Falle = 8,5, im letzteren Falle = 6,6 gefunden. Andererseits ergab sich für Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes eine etwas höhere Dichte (bei 247° = 13,4). Bei 80° ist das spec. Gew. des geschmolzenen Galliumchlorids 2,36 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Es raucht stark an der Luft und zerfliefst unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem dicken Syrup, welcher bei gelinder Wärme zu einer amorphen Masse eintrocknet, die aufs Neue Wasserdämpfe anzieht und sich in eine Gallerte (wie Kieselsäurehydrat aussehend) verwandelt. Diese verändert sich nicht mehr an freier Luft, löst sich aber in kaltem Wasser vollständig auf, und kann beim Verdampfen wieder in ihrer ursprünglichen Form erhalten werden. Ein krystallisirtes (2) wasserhaltiges Chlorid konnte Er bei Seinen neueren Versuchen nicht mehr erhalten.

Th. Bayley (3) hat Untersuchungen über die *Farbeneigenschaften und Farbenbeziehungen der Metalle der Eisengruppe* angestellt. Von allgemeineren Resultaten sind folgende hervorzuheben : die Farbeneffecte des *Nickels* in seinen gewöhnlichen

(1) JB. f. 1879, 48, 49. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 244. — (3) Chem. Soc. J. 39, 362.

Lösungen können auch durch Mischungen von Eisen- und Kupferlösungen hervorgebracht werden. Eine farblose undurchsichtige Lösung entsteht sowohl beim Mischen von Eisen-, *Kupfer-* und *Kobalt*lösung, als auch beim Mischen von Nickel-, Kupfer- und Kobaltlösung. Die Verhältnisse der einzelnen Metalle, welche angewendet werden müssen, sind durch folgende Coëfficienten gegeben :

Cu	Ni	Fe	Co
1	—	2,85	3,33
1,54	2,27	—	3,33.

Diese ungefärbten Lösungen lassen in dickerer Schicht kein Licht durch, in dünneren Schichten entstehen zwei charakteristische Absorptionsstreifen, der eine im Gelb, der andere im Indigo des Spectrums. Die Kobaltlösung kann unter Umständen durch Manganlösungen ersetzt werden. Auch die rothen und grünen Lösungen des Chroms können eine ungefärbte Mischung hervorbringen.

H. Moissan(1) stellt *Chromchlorür*, $CrCl_2$, nach folgenden Methoden dar : 1) durch Erhitzen von geschmolzenem Chrom (2) bis zur Rothgluth in einem Chlorwasserstoffstrom, wobei es vollkommen weifs und krystallisirt erhalten wird. Wendet man statt Salzsäure freies Chlor an, so erhält man unter den gleichen Umständen Chromchlorid Cr_2Cl_6; 2) durch Glühen von Chromchlorid im Salmiakdampf, was man bei kleineren Quantitäten in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, bei gröfseren Mengen in einer tubulirten Porcellanretorte ausführen kann. Auf diesem letzteren Wege erhält man es in perlmutterglänzenden weifsen Blättchen oder Nädelchen. Das *Chromoxydulsulfat* erhielt Er am einfachsten durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf *Chromoxydulacetat*. Dieses letztere stellt man dar, indem man Chromchloridlösung in salzsaurer Lösung durch Zink reducirt und mit concentrirter Natriumacetatlösung fällt. Das sich ausscheidende rothe Salz wird durch Decantiren gewaschen und noch feucht mit verdünnter reiner Schwefelsäure behandelt, wodurch man eine blaue Lösung erhält, welche beim Erkalten

(1) Compt. rend. **92**, 792. — (2) Vgl. Deville, JB. f. 1856, 317.

schöne blaue Krystalle absetzt, die man nach Entfernung der Mutterlauge in einem Kohlensäurestrom trocknen kann. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $CrSO_4 + 7 H_2O$; sie sind isomorph mit Eisenvitriol. Das Chromosulfat absorbirt mit grofser Begierde Sauerstoff und wirkt daher energisch reducirend. Es absorbirt auch, wie das Ferrosulfat, Stickoxyd und färbt sich dabei braun. Versetzt man das feuchte Chromoacetat nicht mit verdünnter, sondern mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure, so erhält man einen weifsen krystallinischen Niederschlag, welcher aus einem *wasserärmeren Sulfat des Chromoxyduls* besteht. *Chrombromür*, $CrBr_2$, stellt Derselbe (1) entweder durch Reduction von Chrombromid im Wasserstoffstrom, oder durch Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf Chrom bei hoher Temperatur, oder durch Darüberleiten von Bromdämpfen, welche durch einen Stickstoffstrom mitgerissen werden, über überschüssiges Chrom bei Rothgluth dar. Es ist ein weifser krystallinischer Körper von zusammenziehendem Geschmack, der beim Schmelzen bernsteingelb wird und mit Wasser eine schöne blaue Lösung giebt. In trockener Luft werden die Krystalle nicht verändert, bei Gegenwart von wenig Feuchtigkeit nehmen sie Wasser auf und absorbiren dann den Sauerstoff mit grofser Begierde. Wie das wasserfreie Chromchlorid sich erst in einer sehr verdünnten Chromchlorürlösung auflöst, so wird auch durch die blaue Lösung des Chrombromürs in Wasser nicht nur die des *Chrombromids*, sondern auch die des *Chromchlorids* und *Chromjodids* veranlafst. Ebenso wird auch durch Chromjodür die Lösung des Chromchlorids, -bromids und -jodids ermöglicht. Ohne auf die schon von Peligot (2) und Löwel (3) gegebene theoretische Erklärung dieser Erscheinung näher einzugehen, bemerkt Er, dafs man das *Chromchlorid* in Lösung überführen kann, wenn man es im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 180° erwärmt. *Chromjodür*, CrJ_2, läfst sich nach denselben Methoden erhalten, wie das Bro-

(1) Compt. rend. **82**, 1051. — (2) J. pr. Chem. [1] **36**, 150. — (3) Ebendaselbst [1] **37**, 150.

mür. Es besitzt eine graue Farbe und giebt mit Wasser eine blaue Lösung, welche in ihrem Verhalten mit den Lösungen des Chromchlorürs und -bromürs übereinstimmt. Will man nur eine Lösung von Chrombromür oder -jodür erhalten, so kann man eine verdünnte Chromsäurelösung mit Brom- oder Jodwasserstoff zum Kochen erhitzen und die entstandene grüne Lösung durch Zink reduciren. *Oxalsaures Chromoxydul*, CrC_2O_4, bildet sich durch Zersetzen von essigsaurem Chromoxydul mit Oxalsäure in einer Kohlensäureatmosphäre und Abdestilliren der Essigsäure als grünliches Krystallpulver, welches durch Decantiren sowie Waschen mit Wasser, schliefslich Alkohol gereinigt und im Kohlensäurestrom getrocknet werden kann. Es ist nöthig, dafs das Chromoacetat mit der Oxalsäure bis zum Sieden erhitzt wird, beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich kein Oxalat. Das Chromooxalat ist ein gelbes krystallinisches Pulver von gröfserer Beständigkeit als die übrigen Chromoxydulsalze. Es läfst sich im trockenen Zustande gut aufbewahren. Im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt geht es in schwarzes Schwefelchrom über, mit Chlor setzt es sich bei Rothgluth in Chromchlorid um. Im Wasserstoffstrom wird es bei 440° zersetzt und in die von Ihm (1) früher beschriebene, durch Chlor und Schwefelwasserstoff angreifbare Modification des Chromoxyds übergeführt. Ebenso verhält es sich auch beim Erhitzen in geschlossenen Röhren. Es unterscheidet sich demnach beträchtlich von dem oxalsauren Eisenoxydul, welches beim Glühen ein pyrophorisches Oxydul liefern kann.

G. Doyer van Cleeff (2) hat neue Untersuchungen über die Ursache der *Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen* angestellt. Die bekannte Erscheinung, dafs die violetten Lösungen der Chromoxydsalze beim Erhitzen grün werden, welche von Fischer (3) und Jacquelin (4) bei dem Chromalaun auf eine Trennung des Doppelsalzes in einfache Salze, von H. Rose (5), Hertwig (6), Berzelius (7), Fremy (8)

(1) JB. f. 1880, 305. — (2) J. pr. Chem. [2] **23**, 58. — (3) Kastner's Arch. **14**, 164. — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 415. — (5) Ann. Phys. (1838) **45**, 183. — (6) Ebend. **56**, 95. — (7) Ebend. **61**, 1. — (8) JB. f. 1858, 161.

a. A. auf das Vorhandensein mehrerer allotropischer Modificationen des Chromoxyds, von Schrötter (1) und Löwel (2) auf Austritt von Krystallwasser, von letzterem auch auf eine Modification der Molekularconstitution des Chromoxyds zurückgeführt wurde, hat nach Ihm, wie schon Krüger (3) und iewert (4) angenommen hatten, seinen Grund in einer paltung des neutralen Salzes in basische und saure Verbinungen. Er bestätigt zunächst die Angaben von Siewert, dafs ie grüne Lösung von Chromalaun durch Alkohol ölartig gellt wird und dafs dieser Niederschlag die Zusammensetzung ner Mischung von Kaliumsulfat mit basischem Chromsulfat tte, und sucht dann die Richtigkeit der Krüger'schen Hythese durch Dialyse der grünen und violetten Chromoxydsalösungen nachzuweisen. Seine Resultate sprechen nun in r That dafür, dafs beim Erhitzen der violetten Chromoxydsung eine Spaltung in freie Säure und basisches Salz beziehungsise saures und basisches Salz stattfindet, dafs das saure Salz scher diffundirt, als das basische, und dafs sich daher ein nterschied in der Zusammensetzung der diffundirten und im ialysator zurückgebliebenen grünen Flüssigkeit ergiebt. Da die enge des diffundirten Salzes der grünen Lösung stets gröfser ar als die der violetten, so folgt daraus, dafs das saure Salz ich schneller diffundirt als das neutrale. Endlich findet Er, ifs nicht nur bei Temperaturerhöhung, sondern schon bei geöhnlicher Temperatur eine allmähliche Trennung in saure und isische Verbindungen, wiewohl in viel geringerem Grade stattndet, was mit Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran (5), ifs eine Chromalaunlösung ihre violette Farbe nicht vollkommen halte und dafs eine grüne Lösung nie vollkommen violett werde, wie mit Beobachtungen von Erhard (6) über die Absorption s Lichts in Chromsalzen übereinstimmt. Diese Neigung der

(1) Ann. Phys. (1841) **53**, 513. — (2) JB. f. 1855, 376. — (3) Ann. ys. (1844) **61**, 218. — (4) JB. f. 1863, 223; vgl. auch Tichborne, JB. 1871, 114. — (5) JB. f. 1874, 103; f. 1875, 37. — (6) „Untersuchungen er die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen", 1875.

neutralen Chromoxydsalze sich in saure und basische Salze zu zerlegen wird noch verstärkt durch Zusatz irgend eines basischen Körpers. Beim Zusatz einiger Tropfen der Lösungen von freien oder kohlens. Alkalien und Ammoniak, oder beim Schütteln mit Kalk-, Magnesia- und Chromoxydhydrat, oder bei längerer Berührung mit Thonerde- und Eisenoxydhydrat werden die violetten Lösungen der Chromoxydsalze grün gefärbt, während durch Zusatz einiger Tropfen einer Säure die ursprüngliche violette Färbung wieder hergestellt wird.

Derselbe (1) hat in einer weiteren Abhandlung den *Wasserverlust einiger Chromoxydsalze* genauer bestimmt, um die von Schrötter gemachte und von Étard (2) bestätigte Angabe, daſs Chromoxydsulfat und Chromalaun 6 Mol. Wasser fester gebunden enthalten, so daſs diese erst beim Glühen fortgehen, zu prüfen. Das *neutrale Chromoxydsulfat* enthält 18 Mol. Krystallwasser, von diesen gehen beim Stehen über Schwefelsäure 3½ bis 4 Mol., bei 100° 14 Mol. H_2O fort. Ein merklicher Unterschied zwischen der Art der Verbindung der ersten 12 und der folgenden Moleküle besteht aber nicht. Der *Chromkalialaun* verliert über Schwefelsäure 12 Mol.; beim Erhitzen bis 90° findet kein weiterer Wasserverlust mehr statt; bei 100° tritt er wieder auf und bei 200° hat das Salz 22 Mol. H_2O verloren. Beim *Chromammoniakalaun* finden sich ähnliche Verhältnisse. Ein merklicher Unterschied in der Wasserabspaltung findet erst zwischen dem 20. und 21. Mol. statt, und nicht wie angenommen wird bei 18 Mol., während die übrigen 6 Mol. sich erst beim Erhitzen über 300° vom Salze trennen sollen.

F. W. Clarke und E. A. Kebler (3) erhielten das *oxalsaure Chromoxydbaryum* $Cr_2Ba_3(C_2O_4)_6$ nach der von Rees-Reece (4) beschriebenen Methode in der grünen Modification und in zwei Graden der Wässerung. Das eine Präparat krystallisirte in dunkelgrünen seideartigen Nadeln vom spec. Gewicht

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 69. — (2) JB. f. 1877, 261. — (3) Ber. 1881, 36. — (4) Compt. rend. **21**, 1116.

,372 bei 27° mit 12 H_2O, das andere etwas heller grüne hatte das spec. Gewicht 2,896 bei 28° und 7 H_2O.

G. Wyrouboff (1) bemerkt, dafs die von Darmstädter (2) durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Kaliumdichromat dargestellten und für *Nitrochromate* gehaltenen Verbindungen nichts anderes als *Kaliumtetrachromat* $K_2CrO_4 . 3 CrO_3$ sind, welches sich immer ausscheidet, wenn Kaliumdichromat in starker Salpetersäure gelöst wird. Man kann diese Tetrachromate des Kaliums und Ammoniums auch noch dadurch erhalten, dafs man die Mutterlaugen einer Lösung, welche Krystalle von *Trichromat* giebt, immer wieder eindampft. Es zeigt sich bald ein Moment, wo die Krystalle eine andere Form annehmen, indem sich jetzt Tetrachromat auszuscheiden beginnt. Umgekehrt läfst sich aus den Mutterlaugen, welche Tetrachromat abscheiden, durch Zufügen von Wasser eine Lösung erhalten, welche Trichromat bildet. Im Allgemeinen wird durch eine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. nur *Tetrachromat,* durch eine solche von nicht über 1,24 *Trichromat* erhalten.

M. Gröger (3) macht weitere Angaben über die *Sulfochromite* (4). *Natriumsulfochromit* $Na_2Cr_2S_4$ erhält man durch Glühen von trockenem Chromoxydhydrat mit einem Ueberschufs von Natriumcarbonat und Schwefel. Man übergiefst die Schmelze mit Wasser und wascht den ungelöst gebliebenen Niederschlag mit verdünnter Aetznatronlauge (15 g NaOH im Liter) so lange aus, bis weder Schwefelnatrium noch Natriumthiosulfat sich mehr nachweisen lassen, verdrängt dann die Natronlösung mit starkem Weingeist, zuletzt mit absolutem Alkohol und trocknet rasch. Die so erhaltene Verbindung ist ein dunkel ziegelrothes amorphes Pulver, das im trocknen Zustand an der Luft keine Veränderung erleidet, bei höherer Temperatur unter Erglühen und Entwicklung von schwefliger Säure sich in ein Gemenge von Chromoxyd und Natriumsulfat verwandelt. In Wasser ist es unlöslich, in demselben aufgerührt vertheilt es sich so aufser-

(1) Bull. soc. chim. [2] 35, 162. — (2) JB. f. 1871, 303. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 83, 749; Monatsh. f. Chem. 1881, 2, 266. — (4) JB. f. 1880, 310.

ordentlich fein, daſs es durch jedes Filter geht und sich in Folge der Einwirkung der Luft zu schwärzen beginnt. Von vollkommen luftfreiem Wasser wird es nicht verändert. Der schwarze Körper besteht aus *Chromsesquisulfid*, während sich im Filtrat Polysulfide des Natriums, Natriumthiosulfat und Natronhydrat nachweisen lassen. Der Grund, warum Natronhydratlösung diese Oxydation verhindert, ist nicht erklärlich, wenn man nicht annehmen will, daſs erst die feine Vertheilung im Wasser diese leichte Oxydirbarkeit hervorrufe. Concentrirte Salzsäure greift das Natriumsulfochromit nicht, verdünnte Salzsäure sowie Schwefelsäure beim Erhitzen etwas an, in concentrirter Salpetersäure oder Königswasser ist es schon in der Kälte, in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen unter Bildung der Sulfate des Chroms und Natriums leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte fast ohne Einwirkung, beim Erhitzen jedoch tritt zuerst Schwärzung, sodann unter SO_2-Entwicklung und Schwefelabscheidung vollständige Lösung der Verbindung ein. Das entsprechende *Kaliumsulfochromit* darzustellen gelang nicht. Das Kaliumcarbonat verhält sich gegen Chromoxyd anders als Natriumcarbonat. Selbst unter Anwendung eines groſsen Ueberschusses an K_2CO_3 und Schwefel erhält man eine schwarze Schmelze, welche an Wasser Polysulfide des Kaliums und Kaliumthiosulfat abgiebt, und einen schwarzen krystallinisch aussehenden Niederschlag hinterläſst, der aus reinem Chromsesquisulfid besteht. Auch mittelst Ersatz des Kaliumcarbonats durch Kalihydrat oder durch Eintragen von Chromsesquisulfid in schmelzende Kalischwefelleber lieſs sich eine der Formel $K_2Cr_2S_4$ entsprechende Verbindung nicht erhalten. Da das Natriumsulfochromit sich mit Metallsalzlösungen zu entsprechenden Metallsulfochromiten umsetzt, so lieſsen sich durch Eintragen desselben in die durch längeres Kochen möglichst von Luft befreite Lösung der Metallchloride oder -nitrate und Abfiltriren des nach einstündigem Erhitzen erhaltenen Niederschlags die Sulfochromite der entsprechenden Metalle erhalten. Auf diese Weise wurden *Silber-*, *Blei-*, *Kupfer-*, *Cadmium-*, *Zinn-*, *Kobalt-*, *Nickel-*, *Eisen-*, *Mangan-* und *Zinksulfochromit* dargestellt. Von diesen

zeigten die so auf nassem Wege erzeugten Sulfochromite des Eisens, Mangans und Zinks mit Ausnahme der dunkleren Farbe dieselben Eigenschaften, wie die früher von Ihm auf trockenem Wege dargestellten Verbindungen. Die übrigen Sulfochromite sind sämmtlich schwarze oder grauschwarze pulverförmige, in Wasser unlösliche Substanzen, welche von Salzsäure nicht angegriffen, dagegen von Salpetersäure unter Oxydation leicht aufgelöst werden (das Zinnsulfochromit hinterläſst dabei Metazinnsäure, das Bleisulfochromit Bleisulfat). Beim Erhitzen an der Luft verglimmen sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die *Sulfochromite* des *Baryums, Strontiums* und *Calciums* lassen sich aus dem Natriumsulfochromit durch doppelte Zersetzung nicht darstellen.

L. Varenne hat (1) ein wasserhaltiges krystallisirtes *Chrombromid*, $Cr_2Br_6 + 16 H_2O$, durch *Einwirkung verdünnter Bromwasserstoffsäure auf eine heiſse und concentrirte Lösung von Kalium- oder Ammoniumtrichromat* und Stehenlassen der Flüssigkeit nach beendigter Reaction bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur dargestellt. Schöne violette Krystalle (Combinationen des Würfels und Oktaeders); sie lösen sich in Wasser mit grüner Farbe, verlieren bei 110° vollständig ihr Krystallwasser, werden grün und gehen bei 200° unter dem Einfluſs der Luft zuerst in ein hellgrünes Oxybromid, dann in Chromoxyd über. Die Krystallisation erfolgt nur bei niederer Temperatur, beim Eindampfen entsteht ein nicht krystallisirbarer Syrup.

Derselbe (2) hat auch die Einwirkung anderer *Halogenwasserstoffsäuren auf die alkalischen Trichromate* untersucht. Die Salzsäure giebt unter Entwicklung von Chlor schlieſslich *Chromchlorid*, welches mit variablen Mengen von Verbindungen der allgemeinen Formel CrO_2Cl_2, CrO_3, M_2O gemengt ist. Aehnlich, nur noch heftiger, wirkt *Jodwasserstoffsäure*. Bringt man dagegen *Fluſssäure* mit der salpetersauren Lösung des Ammoniumtrichromats zusammen, so scheiden sich nach einigen

(1) Compt. rend. **92**, 727. — (2) Compt. rend. **92**, 728.

Minuten lange und schöne, lebhaft rothe Nadeln ab, welche in ihrer netzförmigen Gruppirung sehr an die aus geschmolzenem Schwefel entstehenden erinnern. Die Krystalle verwittern, greifen Glas an und entwickeln mit einer stärkeren Säure Fluorwasserstoff, während sich Chromsäure abscheidet. Auch durch Wasser werden sie augenblicklich zersetzt. Beim Erhitzen hinterlassen sie Chromoxyd. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel : $2 CrO_2Fl_2, CrO_3, (NH_4)_2O$.

A. Étard (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung des *Chromoxychlorids* auf verschiedene organische Substanzen ausführlich veröffentlicht. Von den Eigenschaften des Chromoxychlorids ist seine freiwillige Zersetzung in Chlor und Chromdioxyd, welche es selbst in zugeschmolzenen Röhren erleidet, hervorzuheben.

O. T. Christensen (3) hat die Methode von Jörgensen (4) zur Darstellung des *Chlorpurpureochromchlorids* dadurch vereinfacht, dafs Er die salzsaure Lösung von Chromchlorid durch Zink in einem Apparate reducirt, welcher so eingerichtet ist, dafs die gebildete Chlorürlösung in die ammoniakalische Salmiaklösung ohne Zutritt der Luft gebracht werden kann. Kaliumdichromat wird mit Weingeist und höchst concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch die Reduction zu Chromchlorid eintritt und ein Theil des Chlorkaliums sich krystallinisch ausscheidet. Die entstandene Chromchloridlösung darf eine solche Concentration haben, dafs auf 50 ccm 12 g Kaliumdichromat kommen. Für die weitere Reduction zu Chromchlorür wird ein 20 cm hohes, 6 bis 8 cm weites Cylinderglas mit dreifach durchbohrtem Kork versehen; in die eine Durchbohrung wird ein Scheidetrichter mit langer Abflufsröhre, in die andere ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, dessen einer der beiden gleichlangen Schenkel bis auf den Boden des Cylinders reicht, in die dritte Durchbohrung ein gewöhnliches Ableitungsrohr eingeführt. In den Cylinder werden fünf bis sechs Zinkstangen,

(1) Ann. chim. phys. [5] **22**, 218. — (2) JB. f. 1878, 319. — (3) J. pr. Chem. [2] **23**, 54. — (4) JB. f. 1879, 257.

in den Scheidetrichter 50 ccm der vorher auf 60° erwärmten Chromlösung und 10 ccm höchst concentrirter Salzsäure gebracht, dann wird der Hahn geöffnet und alles einfließen gelassen; nachdem der Hahn wieder geschlossen ist, gießt man mittelstarke Salzsäure in den Scheidetrichter. Es tritt eine lebhafte Wasserstoffentwickelung ein, die man durch öfteres Zufügen von wenig Salzsäure unterhält, und nach 5 bis 7 Minuten ist die Chromlösung so weit wie möglich reducirt und hat eine blaue Farbe wie die des Kupfervitriols angenommen. Der freie Schenkel des zweimal gebogenen Rohrs wird jetzt mit seiner Oeffnung unter die Oberfläche einer Lösung getaucht, welche für je 50 g in Arbeit genommenen Kaliumdichromats 600 g Salmiak und 1 Liter wässeriges Ammoniak von 0,9 spec. Gewicht enthält. Durch Verschließen der Ausströmungsöffnung treibt man die Lösung des Chromchlorürs in die ammoniakalische Salmiaklösung ohne Zutritt der Luft über. Man gießt jetzt wieder Chromchloridlösung in den Scheidetrichter und verfährt in derselben Weise, wobei jedesmal die ammoniakalische Salmiaklösung abgekühlt werden muß. Die blaue ammoniakalische Lösung wird jetzt mittelst Durchsaugens von Luft oxydirt und dann mit $2^1/_2$ Vol. roher Salzsäure gekocht, wobei sich das Chlorpurpureochromchlorid abscheidet. Aus der Mutterlauge setzt sich im Lauf von 24 Stunden noch mehr Salz mit Salmiak vermischt ab, das durch schwache warme Salzsäure, worin sich der letztere löst, gereinigt werden kann. Die Mutterlauge von dem Salmiak setzt später noch ein wenig *Luteochromchlorid*, Cr_2, $12 NH_3$, Cl_6, in kleinen gelben Krystallen ab.

Derselbe (1) hat die von Jörgensen (2) aufgefundene neue Reihe von *Chromammoniakverbindungen mit 10 Mol. Ammoniak* eingehender untersucht und die Existenz von *Roseosalzen des Chroms* noch genauer nachgewiesen, wenn es auch Ihm nicht gelang, das Roseochromchlorid analog dem Roseokobaltchlorid auf die von Gibbs und Genth (3) oder von

(1) J. pr. Chem. [2] **22**, 26. — (2) JB. f. 1879, 257. — (3) JB. f. 1857, 227.

Geuther (1) angegebene Methode darzustellen; wahrscheinlich weil das Roseochromchlorid weit leichter als die entsprechende Kobaltverbindung in das Chlorpurpureochlorid übergeht. Die Roseochromverbindungen lassen sich nur durch Neutralisation des Hydrats mit der Säure, deren Salz man darstellen will, erhalten. Das *Roseochromhydrat* wird durch Behandlung des Chlorpurpureochromchlorids mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser (2) als tiefrothe Lösung erhalten, welche beim Neutralisiren mit einer verdünnten Säure eine gelbrothe Farbe annimmt. *Roseochromchlorid*, Cr_2, $10\,NH_3$, $Cl_6 + 2\,H_2O$, wird durch Neutralisiren des Hydrats mit schwacher Salzsäure und freiwilliges Verdunsten der sauren Lösung in einem starken Luftzug erhalten. Die noch feuchte Krystallrinde wird von der Mutterlauge getrennt, zwischen Filtrirpapier geprefst, einmal mit einer äufserst geringen Menge Wasser gewaschen und dann vor Licht geschützt an der Luft getrocknet. Auch durch Fällen einer concentrirten Lösung des Hydrats mit starker Salzsäure läfst es sich erhalten; diese Methode ist aber nicht zweckmäfsig. Es ist ein orangefarbenes, krystallinisches, in kaltem Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Salz; durch Behandlung mit letzterem scheint es in Chlorpurpureochlorid überzugehen. Die gelbe bis gelbrothe Lösung wird beim Stehen am Licht allmählich, beim Kochen sogleich unter Abscheidung von Chromoxydhydrat zersetzt. Wenige Tropfen Salzsäure genügen um dieser Zersetzung vorzubeugen, bei längerem Stehen damit oder beim Erwärmen wird jedoch Chlorpurpureochlorid gebildet und beim Kochen mit conc. Salzsäure fällt das ganze Salz in dieser Form aus. Ein Zusatz von Ammoniak bewirkt vollständige Zersetzung. Salpeters. Silber fällt schon in der Kälte alles Chlor, während im Chloropurpureochlorid zwei Chloratome stärker gebunden sind und erst beim Erhitzen mit Silbernitrat

(1) Vgl. neues Handbuch der Chemie **3**, 1012. — (2) Man verfährt am besten in der Weise, dafs man das feste Chlorpurpureochlorid mit der drei- bis vierfachen Menge Silberoxyd und Wasser 4 Minuten lang bei Abschlufs des Lichts zusammenreibt und sodann filtrirt.

gefällt werden. Salpetersäure fällt aus der concentrirten Lösung des Roseochlorids gelbes Nitrat, conc. Bromwasserstoffsäure gelbes krystallinisches Roseobromid; Siliciumfluorwasserstoff giebt keinen Niederschlag, nur wenn es Purpureosalz enthält entsteht das charakteristische Chlorpurpureochromsiliciumfluorid; Platinchlorid fällt eine verdünnte Lösung ebenfalls nur, wenn Purpureosalz zugegen ist, eine conc. Lösung giebt mit Platinchlorid nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag aus ungleichartigen mikroskopischen Krystallen, [1) dünne Blätter von rhombischer Form, 2) bündel- oder sternförmig geordnete gelbe Krystalle und 3) deutlich entwickelte sechsseitige Prismen] bestehend. Platinchlorid und unmittelbar danach schwefels. Magnesia geben sofort oder nach dem Umschütteln einen schönen gelben seideglänzenden Niederschlag von *Roseochromsulfatoplatinchlorid*; Natriumplatinchlorid und danach Natriumoxalat geben einen aus schönen rothen prismatischen Krystallen bestehenden Niederschlag von *Roseochromoxaloplatinchlorid*; Natriumplatinchlorid und danach Natriumphosphat geben gleichfalls einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich *Roseochromphosphatoplatinchlorid*; Quecksilberchlorid erzeugt einen blaſsrothen Niederschlag von feinen Krystallnadeln; chroms. Kali färbt die Lösung tief rothbraun, erst auf Zusatz von Alkohol entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag; saures chroms. Kali giebt ebenfalls erst auf Zusatz von etwas Weingeist einen dunkeln orangefarbenen Niederschlag von mikroskopischen Krystallnadeln; Natriumpyrophosphat giebt einen sich wieder auflösenden Niederschlag; Phosphormolybdänsäure einen voluminösen blaſsrothen, Ferrocyankalium einen weiſsen krystallinischen, aus seideglänzenden Nadeln bestehenden, Ferricyankalium einen gelbbraunen, aus augitischen Krystallen bestehenden Niederschlag, Kobalticyankalium und Chromicyankalium geben gleichfalls krystallinische Niederschläge. Das Roseochromchlorid läſst sich nicht lange ohne Veränderung aufbewahren, nach einigen Wochen nimmt es eine dunkle Farbe an und man bemerkt den Geruch nach Ammoniak. Im Ganzen ist es weniger stabil als die entsprechende Kobaltverbindung, mit der es übrigens viele

Reactionen gemein hat. *Roseochrombromid*, Cr_2, 10 NH_3, 6 Br + 2 H_2O, ist bedeutend beständiger als die Chlorverbindung und läfst sich durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure rein erhalten. Gelbes krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop in unregelmäfsigen sechsseitigen Tafeln erscheinend. Erst beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure wird es in das Bromopurpureobromid übergeführt. In neutraler wässeriger Lösung, sowie den oben angeführten Reagentien gegenüber verhält es sich wie das Chlorid. Hervorzuheben sind hier noch folgende Reactionen : Natriumplatinbromid giebt einen braunrothen krystallinischen Niederschlag von *Roseochromplatinbromid;* Natriumplatinbromid und danach schwefels. Magnesia, phosphors., oxals., kohlens. Natron geben schöne krystallinische Niederschläge; Kaliumgoldchlorid giebt einen schönen, im reflectirten Licht fast metallglänzenden Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen rothbraunen Tafeln; Kaliumgoldchlorid und danach schwefels. Magnesia oder phosphors. Natron geben gleichfalls dunkle krystallinische Niederschläge; Pikrinsäure einen anfangs sich wieder lösenden gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch Silbernitrat wird alles Brom schon in der Kälte gefällt. *Roseochromjodid,* Cr_2, 10 NH_3, J_6 + 2 H_2O, wird analog dem Bromid dargestellt und läfst sich von einer kleinen Menge Jod durch Waschen mit Alkohol befreien. Es ist noch beständiger als die Bromverbindung und läfst sich sogar einige Minuten mit Jodwasserstoffsäure kochen, ohne in das Purpureosalz überzugehen; chroms. Kali giebt in der ziemlich concentrirten Lösung einen krystallinischen Niederschlag. *Roseochromsulfat,* Cr_2, 10 NH_3, $(SO_4)_3$ + 5 H_2O, wird durch Neutralisiren des Hydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit starkem Weingeist dargestellt. Der zuerst ölartig sich ausscheidende Niederschlag wird beim Schütteln schnell krystallinisch und erscheint unter dem Mikroskop in quadratischen, durch Pyramiden abgestumpften Prismen. Es ist in Wasser leicht löslich; die neutrale Lösung wird beim Erwärmen erst roth und danach unter Abscheidung von Chromoxydhydrat völlig zersetzt. Auch im festen Zustande zersetzt es

sich nach einiger Zeit. Ferro- und Ferricyankalium verhalten sich wie gegen das Chlorid. Natriumplatinchlorid giebt einen gelben seideglänzenden Niederschlag; Natriumplatinbromid einen eben solchen, nur tiefer gefärbten Niederschlag. *Roseochromnitrat*, Cr_2, $10\,NH_3$, $(NO_3)_6 + 2\,H_2O$, bildet beim freiwilligen Verdunsten der mit verdünnter Salpetersäure neutralisirten Lösung des Roseochromhydrats gelbrothe Krystallrinden, welche zerrieben und mit Weingeist gewaschen werden. Mittelst concentrirter Salpetersäure erhält man ein gelbes krystallinisches, aber weniger haltbares Salz. Platinchlorid giebt einen krystallinischen, aus rhombischen Prismen bestehenden Niederschlag; Platinchlorid und unmittelbar danach Magnesiumsulfat erzeugt wie beim Chlorid das gelbe seideglänzende Sulfatoplatinchlorid. *Roseochromplatinbromid*, Cr_2, $10\,NH_3$, $Br_2 . 2\,PtBr_6 + 4\,H_2O$. Dunkel rothbrauner krystallinischer Niederschlag, aus sechsseitigen, gewöhnlich durch Pyramiden abgestumpften Prismen bestehend. *Roseochromsulfatoplatinchlorid*, Cr_2, $10\,NH_3$, $(SO_4)_2 . PtCl_6$. Schöne goldglänzende, in Wasser schwerlösliche Krystalle. *Roseochromsulfatoplatinbromid*, Cr_2, $10\,NH_3$, $(SO_4)_2 . PtBr_6$. Prachtvoller goldgelber glänzender Niederschlag, isomorph mit dem vorigen Salz. Beim Kochen mit Wasser oder bei längerem Stehen damit wird es zersetzt; in bromwasserstoffhaltigem Wasser wird es ohne Zersetzung gelöst und krystallisirt aus einer solchen concentrirten Lösung in Prismen, bei Gegenwart von etwas mehr Bromwasserstoff wird ein in Wasser lösliches, dem Roseochromplatinbromid ähnliches Salz und durch höchst concentrirte Bromwasserstoffsäure beim Kochen Brompurpureochrombromid gebildet. *Roseochromquecksilberchlorid*, Cr_2, $10\,NH_3$, $Cl_6 . 6\,HgCl_2 + 4\,H_2O$. Blaß gelbrother, aus feinen Krystallnadeln bestehender Niederschlag, bei längerem Stehen etwas veränderlich, in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure unter Zersetzung löslich. *Roseochrombromochromat*, Cr_2, $10\,NH_3$, $Br_2(CrO_4)_2$. Braunrother, aus rectangulären Prismen bestehender Niederschlag oder schöne lange Nadeln. *Roseochromferricyanid*, $(Cr_2, 10\,NH_3) . Fe_2(CN)_{12} + 3\,H_2O$. Gelblichbrauner Niederschlag, aus mikroskopischen augitischen Prismen bestehend; wird durch Kochen mit Wasser

zersetzt. Nach kurzem Kochen mit mittelstarker Salzsäure scheidet sich ein rother Niederschlag von Chlorpurpureochromchlorid aus. *Roseochromkobalticyanid,* $(Cr_2, 10\,NH_3) . Co_2(CN)_{12} + 3\,H_2O$. Fast unlöslicher chamoisfarbener krystallinischer Niederschlag. *Roseochromchromicyanid,* $(Cr_2, 10\,NH_3) . Cr_2(CN)_{12} + 3\,H_2O$. Krystallinischer chamoisfarbener, mit den vorhergehenden Salzen isomorpher Niederschlag. Zum Vergleich mit diesen Doppelcyaniden des Roseochromammoniaks hat Er auch noch die des *Roseokobaltammoniaks* dargestellt, welche schon früher von Gibbs und Genth untersucht worden sind. *Roseokobaltferricyanid,* $(Co_2, 10\,NH_3) . Fe_2(CN)_{12} + 3\,H_2O$, ist ein gelbbrauner krystallinischer, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag; *Roseokobaltkobalticyanid,* $(Co_2, 10\,NH_3) . Co_2(CN)_{12} + 3\,H_2O$, ein aus schönen rothen scharf entwickelten Prismen bestehender Niederschlag; *Roseokobaltchromicyanid,* $(Co_2, 10\,NH_3) . Cr_2(CN)_{12} + 3\,H_2O$, ein ebenfalls schön krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag. Alle diese Doppelcyanide sind isomorph und in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlich. Die beiden Verbindungen Roseokobaltchromicyanid und Roseochromkobalticyanid bieten überdiefs ein schönes Beispiel gleichzeitiger Isomerie und Isomorphie. Es ist Ihm (1) ferner gelungen, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Roseochromsulfat oder durch Einwirkung von salpetrigs. Alkalien auf die mit Salpetersäure angesäuerten Roseochromsalze *Xanthochromverbindungen* darzustellen. Es ist nicht nöthig, sich der reinen Roseosalze zu bedienen, sondern man kann dieselben einfacher dadurch bereiten, dafs man das Chlorpurpureochromchlorid mit salpetersäurehaltigem Wasser kocht, wobei sich so reichlich Roseosalz bildet, dafs man bequem daraus die Xanthosalze herstellen kann. Unumgänglich nothwendig ist es aber, die Roseosalze als Zwischenglieder zu benutzen, denn aus Purpureosalzen direct, d. h. aus einer kalt gesättigten Lösung dieser Salze läfst sich kein Xanthosalz darstellen. *Xanthochromchlorid,* $Cr_2, 10\,NH_3, (NO_2)_2, Cl_4$, wird erhalten, indem man 20 g Chlorpurpureo-

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 74.

chromchlorid mit 300 ccm warmem destillirtem Wasser und 20 Tropfen verdünnter Salpetersäure *schnell* zum Kochen erhitzt und unter mehrmaligem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure das Kochen so lange unterhält, bis nahezu alles gelöst ist. Man läfst dann langsam erkalten, wobei sich etwas Purpureosalz ausscheidet, das in derselben Weise vollends in Lösung gebracht werden kann. Die vereinigten Lösungen werden dann mit 40 bis 50 g reinem Natriumnitrit und 25 ccm einer 2procentigen Salzsäure versetzt, worauf nach dem Umrühren gelbes krystallinisches Salz sich ausscheidet, das durch Decantiren von der überschüssigen Säure getrennt und dann auf dem Filter mit Wasser, zuletzt mit Weingeist gewaschen wird. Zur vollständigen Reinigung wird es auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst und die Lösung in eine starke Salmiaklösung abfiltrirt, worin es sich vollkommen rein ausscheidet. Es bildet ein gelbes krystallinisches, unter dem Mikroskop in oktaëdrischen, häufig in prismatische Formen übergehenden Krystallen erscheinendes Pulver, welches in Wasser leichter als das Chlorpurpureochlorid, aber schwerer als das Roseochlorid löslich ist. Die Lösung wird beim Stehen im Licht oder beim Erhitzen schnell zersetzt; durch schwache Säuren wird allmählich beim Erwärmen sofort salpetrige Säure ausgetrieben; gegenüber den Alkalien ist es etwas beständiger. Natronhydrat löst es auf unter Bildung von Xanthohydrat und erst beim Erwärmen scheidet sich unter Entwickelung von Ammoniak Chromoxydhydrat aus. Wird das trockene Chlorid mit hochgrädigem Ammoniak versetzt, so löst es sich weit weniger als in Wasser, beim Kochen damit wird die Farbe aber roth. Mit Silberoxyd und Wasser zerrieben bildet sich Xanthochromhydrat. Platinchlorid giebt sofort einen gelben krystallinischen, Natriumquecksilberchlorid einen gelblichen krystallinischen Niederschlag, Kaliumchromat und -dichromat geben gelbe krystallinische beziehungsweise goldglänzende Niederschläge, Natriumdithionat giebt einen gelben, aus prismatischen Krystallen bestehenden Niederschlag. Kieselfluorwasserstoffsäure, Ferro- und Ferricyankalium fällen nicht. Kalium- oder Ammoniumchlorid fällen das Xanthochlorid selbst, Kalium- oder

Ammoniumbromid beziehungsweise -jodid fällen gelbes Xanth bromid beziehungsweise rothes Xanthojodid, Kaliumnitrat gie gelbes Xanthonitrat, Ammoniumnitrat giebt keinen Niederschla *Xanthochrombromid*, Cr_2, $10\,NH_3.(NO_2)_2Br_4$. Gelbes krystalli sches, dem Chlorid sehr ähnliches Pulver. Platinbromid gie einen gelben Niederschlag von *Xanthochromplatinbromid*, Kaliu quecksilberbromid einen röthlichen, aus prismatischen Krystall bestehenden Niederschlag von *Xanthochromquecksilberbrom* Chlor- oder Jodkalium geben Xanthochromchlorid oder -jod die übrigen Reactionen sind denen des Xanthochromchlori ähnlich. *Xanthochromjodid*, Cr_2, $10\,NH_3.(NO_2)_2J_4$. Rothes, a mikroskopischen oktaëdrischen Krystallen bestehendes Pulv Platinchlorid giebt einen kaffeebraunen, Kaliumquecksilberjod einen gelben krystallinischen Niederschlag, unter dem Mik skop in federförmigen oder stark gezahnten Nadeln erscheine *Xanthochromnitrat*, Cr_2, $10\,NH_3.(NO_2)_2(NO_3)_4$. Wird dur Eingiefsen einer gesättigten Lösung von Xanthochromchlorid eine ziemlich concentrirte Lösung von Ammoniumnitrat od direct durch Versetzen der Lösung des Roseochlorids mit $^1/_2$ 1 Vol. verdünnter Salpetersäure und Hinzufügen kleiner Stüc chen von reinem Natriumnitrit erhalten. Schönes gelbes kr stallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop als sch entwickelte Oktaëder erscheint. Es ist in Wasser ziemli schwer löslich (1 Thl. Salz in 150 Thln. Wasser). Die Lösu verhält sich den Reagentien gegenüber wie das Chlorid. *Xant chromsulfat*, Cr_2, $10\,NH_3.(NO_2)_2(SO_4)_2 + 2\,H_2O$. Wird dur Zusammenreiben des Xanthochlorids mit Silbersulfat und Fäll des Filtrats mit Weingeist oder durch Neutralisiren des Xant hydrats oder -carbonats mit Schwefelsäure unter Vermeidu eines Ueberschusses an Schwefelsäure, wodurch es unter A treibung von salpeteriger Säure in Roseosulfat übergeführt werd würde, dargestellt. Gelbes krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser, ind gleichzeitig eine weitergehende Zersetzung eintritt. *Xant chromdithionat*, Cr_2, $10\,NH_3.(NO_2)_2(S_2O_6)_2 + 2\,H_2O$. Schön gelbes krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches Salz, w

das unter dem Mikroskop nicht gut entwickelte Prismen zeigt. *Xanthochromchromat*, Cr_2, 10 NH_3 . $(NO_2)_2(CrO_4)_2$. Schönes gelbes, unter dem Mikroskop in zusammengehäuften Krystallen von undeutlichen Formen erscheinendes, in Wasser sehr schwer lösliches Salz. *Xanthochromdichromat*, Cr_2, 10NH_3 . $(NO_2)_2(Cr_2O_7)_2$. Gelber goldglänzender blätteriger, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. *Xanthochromplatinchlorid*, Cr_2, 10 NH_3 . $(NO_2)_2Cl_4$. 2 $PtCl_4$. Gelber, aus langen gezahnten Prismen bestehender, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Xanthochromquecksilberchlorid*, Cr_2, 10 NH_3 . $(NO_2)_2Cl_4$. 4 $HgCl_2$. Gelbrothe nadelförmige Krystalle, welche beim Stehen mit Wasser zersetzt werden. *Xanthochromcarbonat*, Cr_2, 10 NH_3 . $(NO_2)_2(CO_3)_2$. Beim Behandeln des Xanthochlorids mit Silbercarbonat erhält man ein gelbes chlorfreies Filtrat, welches durch Alkohol krystallinisch gefällt wird. *Xanthochromhydrat* entsteht beim Zusammenreiben mit Silberoxyd als alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche wie die Alkalien Metalloxydhydrate aus ihren Lösungen fällt. Die beiden letzteren Verbindungen sind sehr leicht zersetzlich und daher auch nicht vollkommen rein zu erhalten.

V. H. Veley (1) hat Seine Untersuchungen (2) über *Manganoxyde* auch in theoretischer Hinsicht vervollständigt. Die Existenz von innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständiger Hydrate Mn_6O_{11}, 2 H_2O ; $(Mn_6O_{11})_2$, 3 H_2O ; Mn_6O_{11}, H_2O ; $(Mn_6O_{11})_2$, H_2O bezw. $Mn_{12}O_{22}$, 4 H_2O; $Mn_{12}O_{22}$, 3 H_2O; $Mn_{12}O_{22}$, 2 H_2O; $Mn_{12}O_{22}$, H_2O läfst Ihn vermuthen, dafs ein complicirteres Molekül von der Zusammensetzung $Mn_{12}O_{22}$ oder sogar $Mn_{24}O_{44}$ existire. Die letztere Annahme glaubt Er besonders mit Rücksicht auf die von Ihm erhaltene Verbindung $Mn_{24}O_{44}$, 2 H_2O machen zu müssen.

S. U. Pickering (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das Verhalten der *Manganoxyde* bei höherer Temperatur ausführlich mitgetheilt. Als die wichtigsten Resultate sind folgende anzuführen. Ein ganz reines Hydrat eines höheren Mangan-

(1) Chem. News 44, 241. — (2) JB. f. 1880, 317. — (3) Chem. News 44, 201, 213, 225. — (4) JB. f. 1880, 318.

oxyds läfst sich durch Zersetzung des Mangansesquichlorids durch viel Wasser erhalten. Dieses Oxyd enthält jedoch in keinem Falle die dem Mangandioxyd theoretisch zukommende Menge Sauerstoff. In den von Ihm untersuchten Manganoxyden, reinen und unreinen, schwankt der Gehalt des als Dioxyd vorhandenen Mangans von 0,494 bis 7,423 Thl. auf 1 Thl. als Monoxyd vorhandenen Mangans. Von allen diesen Oxyden (8 an der Zahl) war nur ein einziges, welches sich beim Erhitzen auf 100° oder 200° nicht veränderte, in 6 der übrigen 7 Fälle war ein Fortgehen von Sauerstoff, im 7. Falle ein Hinzutreten von Sauerstoff zu constatiren. In allen Fällen, wo eine Aenderung bei 100° beobachtet wurde, nahm diese beim Erhitzen auf 200° zu, und zwar wie es scheint in einer der Erhöhung der Temperatur proportionalen Weise. Die Zusammensetzung der Oxyde bestimmt übrigens keineswegs ihr Verhalten beim Erhitzen; weder war für das an MnO_2 ärmste die Aufnahme von Sauerstoff, noch für das an MnO_2 reichste Oxyd die Abnahme am gröfsten. Die Gröfse der durch Erhitzen verursachten Aenderung scheint wesentlich von dem Wassergehalt bedingt zu sein. Das einzige Oxyd, welches keine Aenderung zeigte, war nahezu wasserfrei. Eine gänzliche Abhängigkeit vom Wassergehalt war jedoch nicht nachzuweisen. In trockener Luft scheint sowohl die Aufnahme als auch die Abgabe des Sauerstoffs leichter stattzufinden, als in feuchter Luft. Die Oxyde des Mangans scheinen bei längerem Liegen (2 Monate und darüber) an der Luft eine molekulare Veränderung zu erleiden, wobei ihr Verhalten beim Erhitzen sich geradezu in das Entgegengesetzte verändern kann. Beim Erhitzen im Platintiegel werden Oxyde von sehr constanter Zusammensetzung erhalten. Bei gewöhnlichem Gasdruck enthält das geglühte Oxyd etwas mehr Mangan als dem Sesquioxyd Mn_2O_3 entspricht. Bei vermehrter Gaszufuhr werden die Resultate weniger constant, bei einigen Versuchen konnte eine Reduction unter Mn_3O_4 herbeigeführt werden. Die Menge des bei 100° und 200° zurückgehaltenen Wassers ist gleichfalls sehr verschieden. Beim Erhitzen auf 200° in einer theilweise feuchten

Luft beträgt dieselbe noch 3 bis 6 Proc., in einer ganz trockenen Luft läfst sie sich auf 0,7 bis 1,7 Proc. herabdrücken.

E. Ramann (1) theilt mit, dafs die neueste Hypothese von Varenne (2): die *Passivität des Eisens* werde veranlafst durch die Adhäsion von Stickoxyd oder salpetriger Säure, wodurch ein schützender Ueberzug entstehe, schon vor 50 Jahren von Mousson (3) aufgestellt worden, aber durch Schönbein und Beetz (4) als vollkommen haltlos nachgewiesen worden sei. Nach Ihm ist die Ursache der Passivität des Eisens stets ein Ueberzug von *Eisenoxyduloxyd*, der entstehen kann entweder durch Erhitzen des Eisens bei Luftzutritt, oder durch Oxydation in Folge galvanischer Ströme oder chemischer Umsetzungen; Eisen als positive Elektrode, oder in Verbindung mit stark elektronegativen Körpern (Gold, Platin, Kohle u. s. w.) ist passiv. Die sogenannten „Pulsationen" werden bedingt durch galvanische Ströme im Eisen und sind durch Aufhebung der Passivität an einem Theil desselben entstanden. Von Flüssigkeiten welche Eisen passiv machen sind von Ihm genauer untersucht worden: Salpetersäure, ammoniakalisches Silbernitrat, Lösungen von Ammoniumnitrat, Ferro- und Ferrinitrat, Aluminiumnitrat, Kobalt- und Nickelnitrat u. s. w. Wird gepulvertes Eisen mit diesen Flüssigkeiten behandelt, so zeigt sich beim nachherigen Glühen im Wasserstoffstrom ein nicht unerheblicher Sauerstoffgehalt. Die Einwirkung der verschiedenen Salze läfst sich nach Ihm auf folgende Umsetzungen zurückführen. Ferrinitratlösung giebt mit metallischem Eisen Ferronitrat. Die Lösung von Ferronitrat in Berührung mit Eisen giebt aber Eisenoxyduloxydhydrat und Ammoniumnitrat: $4 Fe(NO_3)_2 + 8 H_2O + 11 Fe = 4 NH_4NO_3 + 5 Fe_3O_4$. Nahezu die Hälfte des verwendeten Stickstoffs ist in der rückständigen Flüssigkeit als Ammoniak enthalten, und wendet man einen genügenden Ueberschufs von metallischem Eisen an, so kann man alles in der Lösung befindliche Eisen in der Form seines Oxyduloxydhydrats

(1) Ber. 1881, 1430. — (2) JB. f. 1879, 247; f. 1880, 319. — (3) Pogg. Ann. **39**, 330. — (4) Pogg. Ann. **39**, 342; **67**, 286, 365.

ausfällen, das sich als spiegelnder Ueberzug an den Gefäf wänden abzuscheiden pflegt. Die Einwirkung der Ammonium nitratlösung findet gemäfs der Gleichung : $2 NH_4NO_3 + Fe =$ $Fe(NO_3)_2 + 2 NH_3 + H_2$ statt. Der Wasserstoff tritt jedoc nicht frei auf, sondern wird zur Reduction eines andern Theil des Ammoniumnitrats verwendet. Diese Reduction ist zum Theil so vollständig, dafs Stickstoff abgeschieden wird, zum Theil bilden sich aber auch je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur intermediäre Producte, wie Ammoniumni trit und sogar Ammoniumhyponitrit (Nitrosylammonium NH_4NO), welches durch die Bildung von gelbweifsem Nitrosyl silber nachgewiesen wurde. Als Ursache der Passivität de Eisens ist stets die Abscheidung von Eisenoxyduloxyd anzu sehen, ein Körper, der schwer in concentrirter, leicht in ver dünnter Salpetersäure löslich ist, woraus sich manche fremd artige Passivitätserscheinungen erklären, z. B. die Thatsache dafs Eisen in Berührung mit Platin in mäfsig verdünnter Sal petersäure allmählich und ohne merkbare Gasentwicklung sich löst. Es ist diefs die Folge von zwei neben einander verlau fenden Processen : Bildung von Eisenoxyduloxyd und gleich zeitige Lösung desselben. Voraussichtlich lassen sich auch di *Passivitätserscheinungen des Nickels, Kobalts* und vielleicht auc die des *Aluminiums* auf ähnliche Umsetzungen zurückführen.

E. Ramann (1) findet, dafs *feingepulvertes, durch Wasser stoff reducirtes Eisen das Wasser schon bei Siedetemperatur zien lich rasch zersetzt.* 10 g Eisen geben in circa 1 Stunde 12 cc Wasserstoff. Bei tagelangem Kochen erscheinen die Wänd des Glasgefäfses sehr stark angegriffen, ob in Folge einer ch mischen Reaction, oder nur einer mechanischen Wirkung d Eisentheilchen, ist noch nicht zu entscheiden.

Berthelot (2) hat die Bildungswärme der von Säure leicht angreifbaren Modification des *Eisenoxyduloxyds* (3) b stimmt. Er findet :

(1) Ber. 1881, 1433. — (2) Ann. chim. phys. [5] **23**, 118; Bull. sc chim. [2] **35**, 361. — (3) Moissan, JB. f. 1878, 264.

FeO, aq + HCl, aq entwickelt 10,7 cal
Fe_2O_3, aq + 3 HCl, aq „ 17,1 „

zusammen 27,8 cal.

Fe_3O_4 wasserfrei + 4 HCl, aq entwickelt 23,4 cal. 27,8 — 23,4 = + 4,4 cal ist somit die Wärmemenge, welche bei der Verbindung FeO, aq + Fe_2O_3, aq = Fe_3O_4 wasserfrei auftritt. Man hat weiter :

Fe_3 + O_4 = Fe_3O_4 . . . + 134,5 cal oder 33,6 × 4;

...er andererseits :

Fe + O + Wasser = FeO, aq + 34,5
Fe_2 + O_3 + Wasser = Fe_2O_3, aq + 95,6 oder 31,9 × 3.

...e erste Anwendung von diesen Zahlen kann man auf die ...duction der Eisenoxyde durch Wasserstoff und die umge...kehrte Zersetzung des Wasserdampfes durch metallisches Eisen ...chen. Die Bildungswärmen der drei Oxyde auf dieselbe Menge ...erstoff berechnet (+ 34,5; + 33,6; + 31,9) kommen sehr ...he der Bildungswärme des festen Wassers (+ 35,2 — A, ...bei A die Verdichtungswärme des Wasserstoffs). Nimmt ...n für A einen Werth nahe 2 bis 4 an, so sieht man, daſs ...r Wasserstoff das Eisenoxyd zuerst in Eisenoxyduloxyd, ...auf in Eisenoxydul überführen wird, und daſs das metallische ...n in umgekehrtem Sinne in Eisenoxydul und Eisenoxydul...oxyd übergehen kann. Es ist allerdings bis jetzt nicht möglich, ...e Erklärungen bis auf die Reduction zu metallischem Eisen ...zudehnen, da wichtige Bestimmungen, wie die der Bildungs...wärme des wasserfreien Eisenoxyduls und des wasserfreien ...enoxyds fehlen. Aus den oben angegebenen Zahlenwerthen ...t sich jedoch schon entnehmen, daſs die Wärmemengen, ...che sich bei der Verbindung des Eisens mit Sauerstoff ent...ckeln, mit der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu...nehmen, daſs jedoch die Zunahme nicht proportional dem Ge...wicht des Sauerstoffs ist. Die Arbeitsleistung vermindert sich, ...h. die Affinität wird schwächer, in dem Maſse, als die schon ...genommene Sauerstoffmenge gröſser wird.

R. Rother (1) berichtet nach einer allgemeineren Einleitung, ...e Kritik der gegenwärtig üblichen Nomenclatur der Basen-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 11, 697.

und Säurehydrate, Anhydride, Salze u. s. w. enthaltend, über Darstellung und Zusammensetzung des *dialysirten Eisens* (Eisenoxychlorid).

S. M. Jörgensen (1) hat im Anschlufs an die früher von Ihm (2) beschriebenen Chloro- und Bromopurpureokobaltverbindungen nun eine dritte Reihe von Purpureosalzen, die *Nitratopurpureokobaltsalze*, beschrieben, in welchen wie in jenen 2 Aequivalent Cl oder Br, hier 2 NO_3 fester gebunden sind. Als Ausgangspunkt dient das Nitratopurpureokobaltnitrat, $Co_2(10\,NH_3)(NO_3)_2$, 4 NO_3, das schon von Fremy (3) durch Kochen einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltnitratlösung mit überschüssigem Ammoniumnitrat oder starker Salpetersäure dargestellt und später ausführlich von Gibbs und Genth (4) als wasserfreies Roseokobaltnitrat beschrieben wurde. Da dieses Verfahren jedoch eine zu geringe Ausbeute gewährt, so wurde von Ihm ein anderes angewandt, welches als eine Modification der von Blomstrand (5) aufgefundenen und später von Krok (6) zur Darstellung von Luteo- und Roseosalzen benutzten Methode betrachtet werden kann. Man löst 20 g Kobaltcarbonat in der eben nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure, versetzt die warme Flüssigkeit (100 ccm) mit etwa 200 ccm starken Ammoniaks, erwärmt bis zum schwachen Sieden in einer Flasche und fügt für je 1 Aeq. Co 1 Atom fein gepulvertes Jod in Antheilen hinzu; nach halbstündigem Erwärmen ist alles Jod verschwunden und hat einem bräunlich-gelben krystallinischen Niederschlag von *Luteokobaltjodidnitrat* (Co_2, 10 $NH_3)J_2(NO_3)_4$ bis (Co_2, 10 $NH_3)J_3(NO_3)_3$ Platz gemacht. Nach völligem Erkalten wird filtrirt und der gelbe Niederschlag ein paar Mal mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Was hierbei etwa an Luteosalz gelöst wird, kann durch Schütteln mit festem Ammoniumnitrat ausgeschieden werden und wird zur Hauptmasse des Luteosalzes gefügt. Die vereinigten Luteosalze werden auf dem Wasserbade mit roher, etwa 56 procentiger Salpetersäure längere Zeit er-

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 227. — (2) JB. f. 1878, 278; f. 1879, 267. — (3) JB. f. 1851, 363; f. 1852, 402. — (4) JB. f. 1857, 227. — (5) JB. f. 1871, 311. — (6) JB. f. 1871, 310.

wärmt, wobei alles in Luteonitrat verwandelt wird, indem ein Theil des Jods entweicht, ein gröfserer Theil in Jodsäure verwandelt wird. Das von dem oben erwähnten krystallinischen Niederschlag herrührende rothe Filtrat, welches beim freiwilligen Verdunsten grofse dunkelrothe Krystalle, anscheinend Rhombendodekaëder liefert, welche aus einem Jod und Salpetersäure enthaltenden Roseosalz bestehen, wird mit den ammoniakalischen, durch Ammoniumnitrat von Luteosalz befreiten Waschwässern vereinigt, mit roher Salpetersäure, bis sich ein Niederschlag von Roseonitrat abzuscheiden beginnt, und dann noch mit 0,5 l roher Salpetersäure versetzt und ungefähr drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei wird fast alles vorhandene Kobalt als Nitratonitrat abgeschieden, während fast alles Jod als Jodsäure gelöst bleibt. Diese Darstellungsweise eignet sich auch zu einem *Vorlesungsversuch*, indem der gelbe Niederschlag sogleich ein *Luteosalz* darstellt, während das rothe Filtrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure *Roseonitrat* abscheidet und letzteres beim Kochen mit Salpetersäure das prachtvolle *Purpureonitrat* liefert. Statt Kobaltnitrat läfst sich auch Kobaltchlorid verwenden, das in derselben Weise mit Jod behandelt gelbes *Luteochloridjodid* giebt, während auf Zusatz von concentrirter Salzsäure unter Abkühlung *Roseochlorid* und beim Kochen *Purpureochlorid* entsteht. Die Krystalle des Nitratopurpureonitrats sind schön und intensiv roth mit einer violetten Nüance. Beim Kochen mit reinem Wasser und noch schneller mit Natronhydrat zersetzt sich das Salz unter Abscheidung schwarzen Kobaltoxydhydrats. Dagegen läfst es sich ohne Zersetzung in heifsem verdünntem Ammoniak auflösen. Es bildet sich eine rothviolette Lösung, welche in der Kälte auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr Nitratonitrat, sondern Roseonitrat abscheidet. In kaltem Wasser löst sich das Nitratonitrat, jedoch sehr schwer, als solches auf. 1 Thl. Salz braucht bei 16° 273 Thle. Wasser. Schon dadurch unterscheidet sich das Nitratonitrat wesentlich von dem Roseonitrat, das sich schon in 20 Thln. Wasser auflöst. Aehnliche Unterschiede zeigen sich auch in fast allen Reactionen und wenn diese bisher übersehen wurden, so hat diefs in der ver-

hältnifsmäfsig leichten Umwandlung des Nitratonitrats in Roseonitrat seinen Grund. Von den verschiedenen Reactionen, welche wie auch die verschiedene Löslichkeit beweisen, dafs Purpureo- und Roseonitrat zwei ganz verschiedenen Reihen angehören und nicht etwa wie ein wasserfreies und ein gewässertes Salz sich zu einander verhalten, seien folgende angeführt. $^1/_2$ Vol. verdünnte Salpetersäure fällt aus der Nitratonitratlösung das Salz fast vollständig, aus der Roseonitratlösung nur unvollständig aus. 1 Vol. verdünnte Salzsäure fällt die Nitratonitratlösung sogleich und fast vollständig unter Abscheidung eines feinkörnigen krystallinischen Niederschlags von violettrothem Nitratopurpureokobaltchlorid aus; die Roseonitratlösung wird erst durch concentrirte Salzsäure und nicht vollständig gefällt. Bromwasserstoffsäure verhält sich ebenso. Beim Schütteln mit festem Jodkalium scheidet sich beim Nitratonitrat Nitratopurpureokobaltjodid als rother Niederschlag, beim Roseonitrat Roseojodid als heller gefärbter Niederschlag aus. Verdünnte Schwefelsäure fällt das Nitratonitrat nicht, das Roseonitrat dagegen sogleich als glänzendes hochrothes, schwer lösliches Roseosulfat. Kaliumgoldchlorid fällt Nitratonitrat nicht; mit Roseonitrat entsteht eine deutliche, aber unvollständige, aus langen dünnen hellgelben Nadeln bestehende Fällung. Wasserstoffplatinchlorid erzeugt mit Nitratonitrat zinnoberrothes, unter dem Mikroskop in keilförmig ausgebildeten Prismen erscheinendes *Nitratopurpureokobaltplatinchlorid*, mit Roseonitrat einen ziegelrothen, aus unregelmäfsigen Krystallen bestehenden Niederschlag von übrigens gleicher Zusammensetzung, aber mit Krystallwasser. Wasserstoffplatinbromid giebt mit Nitratonitrat zinnoberrothe, mm lange Nadeln, welche unter dem Mikroskop als aus parallel zusammengewachsenen Prismen bestehende Aggregate erscheinen; mit Roseonitrat einen dem Roseonitratplatinchlorid ähnlichen, nur gröfsere und deutlicher ausgebildete Krystalle zeigenden Niederschlag. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Nitratonitratlösung nicht, mit Roseonitrat entsteht dagegen eine fast vollständige Fällung. Ferrocyankalium verhält sich gegen beide Salze wie gegen Chlorpurpureochlorid. Ferricyankalium fällt Nitratonitrat

nicht, Roseonitrat sofort. Schwefelammonium zersetzt beide Salze unter Abscheidung von Schwefelkobalt. Quecksilberchlorid fällt keines der beiden Salze. Natriumquecksilberchlorid, $NaHgCl_3$, fällt Nitratonitrat nicht, Na_2HgCl_4 erst beim Stehen als rothen, deutlich krystallinischen Niederschlag. Mit Roseonitrat werden durch Na_2HgCl_4 blaſsrothe seideglänzende Blättchen erhalten. Unterschwefelsaures Natron fällt Nitratonitrat sofort und fast vollständig, Roseonitrat dagegen gar nicht. Kaliumchromat giebt mit Nitratonitrat einen ockergelben bis ziegelrothen krystallinischen, mit Roseonitrat einen braungelben voluminösen Niederschlag, aus garbenförmig vereinigten feinen Nadeln bestehend. Kaliumdichromat giebt mit Nitratonitrat sogleich einen orangefarbenen krystallinischen, aus farrenkrautähnlichen Aggregaten bestehenden Niederschlag, mit Roseonitrat erst nach einiger Zeit und beim Schütteln eine ziegelbraune, aus undeutlichen Krystallwarzen bestehende Fällung. Natriumpyrophosphat fällt die Nitratosalze nicht; mit Roseonitrat erzeugt es einen blaſsrothen, im Ueberschuſs des Fällungsmittels löslichen, nach kurzem Stehen aber in glänzenden blaſsrothen hexagonalen Tafeln von *Natriumroseokobaltpyrophosphat* sich wieder ausscheidenden Niederschlag. Natriumorthophosphat fällt keines der beiden Salze. Magnesiumsulfat fällt die Nitratosalze nicht; mit Roseonitrat entsteht eine spärliche Fällung von Roseosulfat, auf Zusatz von Platinchlorid zu den gemischten Lösungen aber augenblicklich ein glänzender röthlichgelber Niederschlag von *Roseosulfatplatinchlorid*, (Co_2, 10 NH_3), 2 SO_4, $PtCl_6$, in sechsseitigen Tafeln. Natriumpikrinat fällt aus Nitratonitrat glänzende rothgelbe, oft cm lange flache schief abgeschnittene Nadeln; aus Roseonitrat einen voluminösen röthlichgelben, aus Rosetten und Bündeln sehr kleiner Nadeln bestehenden Niederschlag. Ammoniumoxalat fällt nicht das Nitratonitrat, wohl aber Nitratochlorid; mit Roseonitrat giebt es beim Schütteln sehr schnell einen rothen krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen vierstrahligen Sternen, aus zusammengewachsenen rectangulären Prismen bestehend. *Nitratopurpureokobaltchlorid*, (Co_2, 10 NH_3) $(NO_3)_2$, Cl_4, wird am besten dargestellt durch Uebergieſsen von

Nitratonitrat auf dem Filtrum mit Wasser von 30°, dem man häufig einen Tropfen Schwefelsäure zusetzt, und Einfliefsenlassen der Lösung in überschüssige eiskalte Salzsäure, wobei es sich als schöner, fein krystallinischer, rother, einen Stich ins Violette zeigender Niederschlag abscheidet, der durch Waschen mit Salzsäure, dann mit Weingeist gereinigt werden kann. Es besteht aus kleinen oktaëdrischen Krystallen, die in kaltem Wasser schwer, aber doch bedeutend leichter als das Nitrat löslich sind. In heifsem Wasser löst es sich ziemlich leicht, geht jedoch hierbei grofsentheils in Roseosalz über. Selbst aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser läfst es sich nicht unverändert umkrystallisiren. Die kalt gesättigte Lösung wird durch unterschwefels. Natron, oxals. Ammoniak, Fluorsiliciumwasserstoff oder besser Fluorsiliciumzink gefällt. Eine Lösung von Jod in Jodkalium fällt prachtvolle, mm dicke und zuweilen mehrere Centimeter lange, metallglänzende dunkelgrüne Nadeln, die polarisirtes Licht absorbiren und unzweifelhaft aus einem Superjodid bestehen. Durch Behandeln mit Silberoxyd läfst sich aus dem Chlorid nicht das Nitratohydrat, sondern nur ein Gemenge von Roseonitrat und Roseohydrat erhalten. *Nitratopurpureokobaltbromid,* $(Co_2, 10\,NH_3)(NO_3)_2, Br_4$, wird wie das Chlorid dargestellt und gleicht auch in seinem Aussehen und Verhalten demselben. Seine Farbe zeigt nur einen stärkeren Stich ins Violette. — *Nitratopurpureokobalt-Quecksilberchlorid.* Je nach Umständen bilden sich zwei verschiedene Doppelsalze. Wird eine gesättigte Nitratchloridlösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so bilden sich lange rothe Nadeln, deren Reindarstellung nicht möglich war. Wahrscheinlich dasselbe Salz entsteht auch beim Zusatz von $NaHgCl_3$ zu Nitratochlorid als ein Magma langer blafsrother Nadeln, welche aber schon bei kurzem Stehen sich in scharlachrothe, mm lange, ziemlich breite schief abgeschnittene Prismen verwandeln. Wendet man Na_2HgCl_4 an, so wird ein Gemisch des blafsrothen und scharlachrothen Salzes gebildet, und das gleiche findet statt, wenn man eine verdünntere Nitratochloridlösung mit $NaHgCl_3$ versetzt, so dafs der Niederschlag erst nach einigem Stehen erscheint. Wird

Na_2HgCl_4 bei überschüssigem Kochsalz oder Salmiak angewandt, so wird nur das scharlachrothe Salz gefällt. Seine Zusammensetzung ist $(Co_2, 10\,NH_3)(NO_3)_2(HgCl_4)_2$. *Nitratopurpureokobalt-Platinchlorid*, $(Co_2, 10\,NH_3)(NO_3)_2, 2\,PtCl_6$, bildet einen zinnoberrothen krystallinischen Niederschlag von unregelmäfsig ausgebildeten Prismen, welche in Wasser fast unlöslich sind und beim Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure zersetzt werden, indem alles Platinchlorid in Lösung geht, während Nitratochlorid ungelöst bleibt. *Nitratopurpureokobaltdithionat*, $(Co_2, 10\,NH_3)(NO_3)_2, 2\,S_2O_6 + 2\,H_2O$, entsteht beim Fällen eines Nitratosalzes mit unterschwefels. Natron als ein aus schön rothen seideglänzenden, schief abgeschnittenen, häufig kreuzweise vereinigten flachen Nadeln bestehender Niederschlag. Aus schwach erwärmter Lösung scheidet es sich in verschiedenen rhombischen Combinationen ab, darunter besonders Prismen, welche durch ein brachydiagonales Doma von 82 bis 83° zugeschärft sind. *Nitratopurpureokobaltsulfat*, $(Co_2, 10\,NH_3), (NO_3)_2, 2\,SO_4 + 2\,H_2O$, entsteht beim Auflösen des Nitratochlorids in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol in schönen Nadeln von der Farbe des Nitratonitrats, welche bei 100° nur Spuren, bei 135 bis 140° alles Wasser verlieren und in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich sind. *Nitratopurpureokobaltchromat*, $(Co_2, 10\,NH_3), (NO_3)_2, 2\,CrO_4$, wird als ockergelber bis ziegelrother Niederschlag durch Kaliumchromat aus Nitratolösungen gefällt. Unter dem Mikroskop erweist sich derselbe aus gezahnten Aggregaten kleiner Krystalle, anscheinend Oktaëdern bestehend. Beim Erhitzen über der Lampe zersetzt es sich unter Feuererscheinung und Funkensprühen. Dieses Salz wurde auch schon von Gibbs (1), der jedoch den Salpetersäuregehalt übersehen hatte, erhalten. *Nitratopurpureokobaltdichromat*, $(Co_2, 10\,NH_3), (NO_3)_2, 2\,Cr_2O_7 + 2\,H_2O$, entsteht beim Fällen der kalt gesättigten Lösungen des Nitratonitrats oder Nitratochlorids mit saurem chroms. Kali als krystallininscher orangefarbener Niederschlag von farrenkrautähnlichen Aggregaten. In kaltem Wasser löst

(1) JB. f. 1871, 309; f. 1875, 213.

es sich schwierig, jedoch leichter als das Chromat. Beim Stehen unter der Mutterlauge verliert es bedeutend an Volumen und wird zu einem fast scharlachrothen grofskrystallinischen Pulver von rhombischen, gut ausgebildeten Combinationen. Beim Umkrystallisiren aus schwach mit Essigsäure versetztem Wasser erhält man mikroskopische rothbraune Nadeln und schliefslich bronzefarbene Blättchen des schon von Gibbs dargestellten Roseokobaltdichromats. *Nitratopurpureokobaltdiaminkobaltnitrit*, (Co_2, 10 NH_3), $(NO_3)_2$, 2[(Co_2, 4 NH_3), $(NO_2)_8$], wird als orangerother krystallinischer Niederschlag auf Zusatz einer 40° warmen Lösung von Erdmann's Salz (Co_2, 4 NH_3)$(NO_2)_8$, K_2 (1) zu einer kalten Lösung des Nitratonitrats oder -chlorids erhalten. Unter dem Mikroskop erscheint es in rhomboïdalen Blättchen mit eingebogenen Seiten, welche häufig bis auf die Diagonale eingeschrumpft sind. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich. Beim Schütteln mit einer concentrirten Salmiaklösung wird es fast vollständig in Nitratochlorid verwandelt. *Nitratopurpureokobaltoxalat*, (Co_2, 10 NH_3), $(NO_3)_2$, 2 C_2O_4, bildet schöne rothe, mehrere mm lange Nadeln. In einem Nachtrag weist Er noch auf einige Fehlschlüsse hin, welche durch den bisher nicht beachteten Uebergang der Purpureosalze in Roseosalze veranlafst worden sind. Der eine betrifft die Reaction auf Roseosalze mit pyrophosphors. Natron. Nur die Roseosalze, nicht aber die Purpureosalze, wie Braun (2) und Gibbs (3) annehmen, werden durch pyrophosphors. Natron gefällt. Auch die von Beiden angegebene ungewöhnliche Formel (Co_2, 10 NH_3)(P_4O_{13}) + 21 H_2O,

(1) JB. f. 1866, 245; zur Darstellung dieses Salzes empfiehlt Jörgensen folgendes Verfahren. Man löst 10 g Kobaltcarbonat in der eben nöthigen Menge Salzsäure auf, fügt noch einen Tropfen Salzsäure hinzu, verdünnt die Lösung bis zu 200 ccm und löst darin 70 g Salmiak. Andererseits löst man 100 g salpetrigs. Kali in 100 ccm Wasser und giefst diese auf 50° erhitzte Lösung in die eben so warme des Kobaltsalzes ein und läfst erkalten. Nach 24 Stunden findet man ein Gemenge von Erdmann's Salz mit einem feinen schmutziggelben Niederschlag abgeschieden, der sich durch Schlemmen entfernen läfst. Durch nochmalige Krystallisation wird das Kaliumdiaminkobaltnitrit rein erhalten. — (2) JB. f. 1862, 205. — (3) JB. f. 1875, 213.

welche ein Freiwerden von Natronhydrat bei der Bildung dieses Salzes voraussetzt, ist nicht richtig, sondern das von Denselben untersuchte Salz ist natriumhaltig, indem es sich nach der Gleichung $(Co_2, 10 NH_3)(SO_4)_3 + 2 Na_4P_2O_7 = (Co_2, 10 NH_3)(P_2O_7)_2Na_2 + 3 Na_2SO_4$ bildet. Im krystallisirten Zustande (hexagonale Täfelchen) enthält es noch 25 Mol. Krystallwasser. Aufserdem existirt aber auch ein normales natriumfreies *Roseokobaltpyrophosphat*, $(Co_2, 10 NH_3), (P_2O_7)_3$, welches jedoch erst bei einem gewissen Minimum von Natriumpyrophosphat entsteht und sich dadurch auszeichnet, dafs es leicht verwittert. Eine ähnliche, auch nicht erkannte Umwandlung von Purpureosalz in Roseosalz findet bei der Darstellung von Purpureokobalt-Quecksilberchlorid nach Carstanjen (1) statt. Wendet man kalte Quecksilberchloridlösung an, so wird alles Kobalt als das schwerlösliche Chloropurpureokobalt-Quecksilberchlorid ausgefällt; werden dagegen die heifsen Lösungen mit einander vermischt, so wird nur etwa die Hälfte des Purpureodoppelsalzes ausgefällt, während die andere Hälfte als *Roseokobalt-Quecksilberchlorid* gelöst bleibt, das erst beim Verdunsten in zolllangen Prismen, $(Co_2, 10 NH_3)Cl_6, 6 HgCl_2 + 4 H_2O$, herauskrystallisirt. Ein weiteres Salz mit 12 Mol. Krystallwasser, welches Carstanjen erhalten haben wollte, konnte Er nicht beobachten. Auch ein von Gibbs erwähntes Doppelsalz mit $4 HgCl_2$ gelang Ihm nicht darzustellen; Er ist der Meinung, dafs Gibbs' Salz freies Purpureochlorid beigemengt enthalten habe. Er berichtigt ferner einige Angaben über die Eigenschaften der Quecksilberchloriddoppelsalze. Das Purpureosalz, das nach Carstanjen selbst durch kochende Salzsäure nicht zerlegt werden soll, wird schon leicht von kalter Salzsäure zersetzt, indem alles Quecksilberchlorid in Lösung geht. Entgegen einer weiteren Angabe von Carstanjen, wonach das mit $4 H_2O$ krystallisirende Roseodoppelsalz kein oder doch nicht alles Wasser bei 100° verlieren soll, findet Er, dafs bei 24stündigem Erhitzen auf 100° nicht nur alles Wasser, sondern auch etwas Quecksilberchlorid entweicht.

(1) De connubiis ammoniaco-cobalticis. Berlin 1861, S. 10.

Auch Porumbaru (1) macht weitere Angaben über die *Phosphate der Kobaltamine* (2). Wird das *saure Pyrophosphat des Roseokobaltamins* (3), $Co_4(NH_3)_{10}(P_2O_7)_7H_2 + 26 H_2O$ und das *neutrale Pyrophosphat* $[Co_2(NH_3)_{10}]_2(P_2O_7)_3 + 11 H_2O$ mit Wasser auf 175° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so verwandelt es sich in ein unlösliches Phosphat, welches Kobalt, Ammoniak und Phosphor im atomistischen Verhältniſs 1 : 2 : 1 enthält. Es krystallisirt in rechtwinkeligen Tafeln von blauer Farbe; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Co_2(NH_3)_4(PO_4)_2$. Beim Behandeln desselben mit Salzsäure bildet sich Kobaltchlorid und Luteochlorid, so daſs man es als ein *Doppelsalz von Kobalt- und Luteokobaltphosphat*, $[Co_2(PO_4)_2]_2 . Co_2(NH_3)_{12}(PO_4)_2$, betrachten kann. Erhitzt man bis auf 225°, so erhält man statt des blauen Körpers schöne violette Krystalle eines Doppelsalzes von *Kobaltoxydul-Ammoniumphosphat*, $CoNH_4 . PO_4 + H_2O$. Damit diese Reduction zu Kobaltoxydul stattfinden konnte, muſste ein Theil des Ammoniakwasserstoffs verbrannt und Stickstoff gebildet werden, was auch experimentell bestätigt werden konnte. Dieses Doppelsalz ist in Salzsäure löslich, durch Ammoniak aber wieder fällbar, löst sich jedoch im Ueberschuſs des Fällungsmittels wieder auf. Die so erhaltene ammoniakalische Lösung absorbirt Sauerstoff aus der Luft und bildet das *Chlorid* und *Phosphat des Oxykobaltiaks*. Das letztere läſst sich aus der Lösung durch Alkohol als brauner Niederschlag fällen, welcher sich bei Gegenwart von Wasser unter Sauerstoffentwicklung löst. Er entspricht der Formel $Co_2(NH_3)_{10} . O(PO_4)_2$. Der bei der Desoxydation entstehende Körper ist ein ziegelroth gefärbtes *Phosphat des Roseokobaltamins*, $Co_2(NH_3)_{10} . (PO_4)_2$.

(1) Compt. rend. **93**, 342. — (2) JB. f. 1880, 325. — (3) Die JB. f. 1880, 325 angegebene Formel $2[Co_2(NH_3)_{10} . (P_2O_7)_3] + 13 H_2O$ ist durch die obenstehende zu ersetzen. In der Originalabhandlung Compt. rend. **91**, 934 ist wohl in Folge eines Druckfehlers die gleichfalls *nicht* richtige Formel $P_2O_7(Co(NH_3)_5)_4 + 13 H_2O$ gebraucht. Mit den Resultaten der Analyse würde nur die Formel $P_2O_7(Co(NH_3)_5) + 13 H_2O$ oder die oben stehende übereinstimmen.

Wird dieses in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so verliert es Ammoniak und verwandelt sich in blaue Krystalle eines Doppel-hosphats von *Kobaltoxyd und Roseokobaltamin*, $[Co_2(PO_4)_2]_7$. $Co_2(NH_3)_{10} . (PO_4)_2]_3$. Das *Luteopyrophosphat*, welches nach hm die Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_{12} . (P_2O_7)_2 . H_2 + 6 H_2O$ esitzt, führt zu denselben Reactionen. Zur *Darstellung des uteokobaltchlorids* empfiehlt Er das Erhitzen des Roseochlorids it Chlorammonium und Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren.

S. Kalischer (1) hat den Einfluſs der Wärme auf die *Molekularstructur des Zinks* untersucht. Wenn gewalztes Zink uf höhere Temperatur erhitzt wird, so erleidet es eine Reihe eibender Aenderungen, ohne daſs sein Aussehen ein anderes ürde. Es wird fast so klanglos wie Blei, läſst sich leichter iegen, bricht aber auch leichter, und giebt beim Biegen ein eräusch, welches dem „Schreien" des Zinns gleicht. Diese enderungen rühren davon her, daſs das Zink krystallinisch georden ist. Diese Krystallisation läſst sich leicht dadurch ahrnehmbar machen, daſs man es in eine Auflösung von Kupferitriol taucht, worauf man sofort nach dem Abspülen die die rystallisation bezeichnenden Aetzfiguren erhalten kann. Bezüglich der Temperatur, bei welcher diese Umwandlung in den rystallinischen Zustand erfolgt, giebt Er an, daſs in jedem alle über 150° hinaus erhitzt werden muſs, um den Nachweis er Krystallisation durch Aetzen zu erhalten. Etwas früher chon, bei etwa 130°, läſst sich das „Schreien" wahrnehmen. Je öher jedoch erhitzt wird, desto stärker wird das „Schreien" nd desto dumpfer der Klang. Auch das krystallinische Gefüge erscheint abhängig von der Temperatur. Unterhalb 300° rscheinen die Aetzfiguren eisblumenähnlich, moiréeartig, während ei höheren Temperaturen die einzelnen Krystalle schärfer ausebildet und gewissermaſsen individualisirt sind. Die *Dichtigkeit* es durch Erhitzen auf 320° bis 330° krystallinisch gewordenen inks zeigt nur eine geringe Zunahme gegenüber dem gewöhnichen gewalzten Zink (0,04 Proc.). Der *Leitungswiderstand*

(1) Ber. 1881, 2747.

gegenüber der Elektricität ergab für einen 0,48 mm dicken Zinkdraht im krystallinisch gewordenen Zustande eine Abnahme um etwa 3 Proc. Ob auch noch andere physikalische Eigenschaften des durch die Wärme krystallinisch gewordenen Zinks gegen das gewöhnliche eine Aenderung zeigen werden, bleibt noch zu untersuchen. Ebenso die Frage, ob auch andere Metalle ein dem Zink analoges Verhalten zeigen werden. In dieser Hinsicht mit Blechen von Kupfer, Messing, Eisen und Aluminium angestellte Untersuchungen haben den Nachweis einer Krystallisation bis jetzt nicht ergeben, doch sind diese Versuche noch keineswegs als abgeschlossen zu betrachten.

A. Wagner (1) macht auf den nicht unbeträchtlichen *Schwefelgehalt des Zinkstaubs* aufmerksam.

T. L. Phipson (2) hat beobachtet, dafs das durch Fällen von Zinksulfat mit Schwefelbaryum erhaltene weifse Zinksulfid unter dem Einflufs des directen Sonnenlichts eine dunkle schiefergraue Farbe annimmt, welche im Dunkeln wieder in die ursprünglich weifse übergeht, und dafs wenn das Licht vorher durch eine Glasplatte dringen mufste, eine derartige Farbenänderung nicht wahrzunehmen war. Es gelang Ihm dann zu zeigen, dafs die Dunklerfärbung auf einer Reduction, das Wiederweifswerden auf einer Oxydation beruhe. Da Seine Annahme, dafs diese eigenthümliche Erscheinung auf einem Gehalt an Schwefeleisen, oder einer Verbindung von Schwefelbaryum mit Schwefeleisen und Schwefelzink beruhe, sich nicht zutreffend erwies, so glaubte Er die Ursache dieser Lichtempfindlichkeit in dem Vorhandensein eines neuen Elements *Actinium* suchen zu müssen. Er theilt nun Beobachtungen mit, welche die Isolirung des Actiniums beweisen sollen. Löst man gewöhnliche Zinkabfälle in Schwefelsäure auf und sorgt dafür, dafs ein grofser Ueberschufs von Zink vorhanden ist, um Eisen (?), Blei, Arsen und andere Metalle von der Lösung auszuschliefsen, und fällt die filtrirte Lösung mit Schwefelbaryum, trocknet und glüht den Niederschlag,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1881, 496. — (2) Chem. News **43**, 283; **44**, 73, 138, 191; Compt. rend. **93**, 387.

› erhält man die lichtempfindliche Substanz, welche als Aus-
angspunkt für die Darstellung des Actiniums dient. Man dige-
irt zunächst die fein gepulverte Substanz mit verdünnter Essig-
äure, dann den hierbei bleibenden Rückstand mit sehr ver-
ünnter Salzsäure, und löst dann schliefslich die nach dieser
Behandlung ungelöst bleibende Masse in Königswasser auf
nd versetzt das Filtrat mit überschüssiger Natronlauge, wobei
as weifse Actiniumoxyd zurückbleibt; man wiederholt zur voll-
tändigen Entfernung des Zinks das Lösen in Salzsäure und
Viederfällen mit Natronlauge noch einigemal, löst nochmals
ı überschüssiger Salzsäure, versetzt mit überschüssigem Ammo-
iak, wodurch noch eine kleine Menge Eisen abgeschieden wird
nd fällt mit Schwefelammonium das Actiniumsulfid als schwach
anariengelben Niederschlag aus. Das *Oxydhydrat* bildet einen
eifsen Niederschlag, mit einem Stich ins Röthliche, der nur
ehr wenig in Natronlauge, leicht aber in überschüssigem
Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen, sowie in Säuren
slich ist. Es verändert sich an der Luft und an directem
onnenlicht nicht. Das *wasserfreie Oxyd* ist nicht flüchtig
nd wird auch nicht durch Hitze zersetzt. Es besitzt eine
chwache Rehfarbe. Das *Actiniumsulfid* wird aus neutralen
der alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium als ein
ell canariengelber voluminöser, kaum in Essigsäure, leicht in
tärkeren Mineralsäuren löslicher Niederschlag gefällt, welcher
em Lichte ausgesetzt dunkler und bald ganz schwarz wird, aus-
enommen an den Stellen, welche mit einem Stück gewöhnlichen
'ensterglases bedeckt sind. Das *freie Metall* läfst sich mittelst
Magnesium isoliren, welches es rasch aus seiner ammoniakalischen
Lösung unter reichlicher Wasserstoffentwicklung als hellgrauen
Niederschlag fällt, der sich durch Druck zu einer silberweifsen
glänzenden Metallmasse vereinigt, welche in gewöhnlichem Wasser
nd Salzlösungen oxydirt wird, aber unter Alkohol unverändert
ufbewahrt werden kann. Da Er noch nicht sicher ist, das
Metall ganz frei von Zink erhalten zu haben, so verzichtet Er
vorläufig auf eine nähere Mittheilung der Reactionen desselben.
Das neue Element ist jedenfalls verschieden von Mangan, Zink

und Cadmium, besitzt aber in manchen Punkten Aehnlichkeit mit Lanthan.

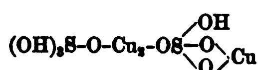
E. Maumené (1) erwiedert auf einige Bemerkungen von S. Pickering anläfslich Dessen Untersuchungen über die *Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer* (2).

D. Tommasi (3) hebt hervor, dafs feuchtes *Kupferoxydhydrat* selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Stande ist, aus Alkalisalzen einen kleinen Theil des Alkalihydrats in Freiheit zu setzen. Bei den mit Chlornatrium ausgeführten quantitativen Bestimmungen schwankte die Menge des durch das Kupferoxydhydrat verdrängten Natronhydrats zwischen 0,096 und 0,277 Proc. Aehnlich besitzt auch das feuchte kohlensaure Kupferoxyd die Fähigkeit, das Alkali in alkalischen Chloriden zu ersetzen. Als Mittel zweier Bestimmungen ergab sich 0,240 Proc. Na_2CO_3.

A. Étard (4) theilt Beobachtungen über das zuerst von Chevreul dargestellte *schwefligsaure Kupferoxyduloxyd* mit. Man erhält dasselbe leicht, wenn man in eine kalte gesättigte und auf 65° erhaltene Kupferacetatlösung einen starken Strom schwefliger Säure einleitet, bis die zuerst durch einen flockigen Niederschlag der Verbindung $SO_3Cu_2, SO_3Cu + 5H_2O$ verdickte Flüssigkeit sich durch die Abscheidung eines körnig-krystallinischen Niederschlags des Chevreul'schen Salzes rasch geklärt hat. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung: $4(C_2H_3O_2)_2Cu + 3SO_2 + 6H_2O = (SO_3Cu_2, SO_3Cu, 2H_2O) + 8C_2H_4O_2 + CuSO_4$. Es bildet sich zunächst durch doppelte Umsetzung Essigsäure und schwefligs. Kupferoxyd. Das letztere ist aber unbeständig, oxydirt die schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure und schwefligs. Kupferoxydul, welches sich aber mit dem noch unveränderten Cuprisulfit verbindet, um ein beständiges Doppelsulfit zu geben. Mit Natriumdisulfit, wässeriger schwefliger Säure oder destillirtem Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt bildet sich Schwefelsäure und metallisches Kupfer in krystallisirter Form. In einem

(1) Monit. scientif. [3] **11**, 541. — (2) JB. f. 1878, 286. — (3) Compt. rend. **92**, 453. — (4) Compt. rend. **93**, 725.

Strom von schwefliger Säure, Kohlensäure oder Kohlenoxyd auf die gleiche Temperatur erhitzt verliert es 26 Proc. an Gewicht; es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand eines basischen Sulfits SO_3Cu_2, CuO, während Wasser und schweflige Säure entweichen. Im Schwefelwasserstoffstrom verwandelt es sich bei 180° in Kupfersulfürsulfid Cu_3S_2. Bei der Rothglühhitze erhält man im Kohlensäurestrom gleiche Moleküle von Kupferoxyd und Kupferoxydul. Aus diesen Zersetzungen glaubt Er für diese Verbindung die Constitutionsformel :



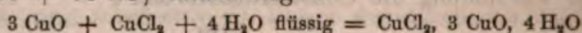
ableiten zu müssen.

Sp. U. Pickering (1) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs *Kupfersulfid* oder *-sulfür* durch genügend langes und starkes Erhitzen im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom vollständig zu metallischem Kupfer reducirt werden können. Das erstere verliert zunächst nur die Hälfte seines Schwefels und geht in Kupfersulfür über, das innerhalb eines gröfseren Temperaturintervalls beständig bleibt und erst durch erneute Steigerung der Temperatur, über 600° bei Wasserstoff, 300 bis 350° bei Kohlenoxyd, in metallisches Kupfer übergeht. Dieses Entweichen des Schwefels in zwei getrennten und gleichen Theilen scheint Ihm dafür zu sprechen, dafs in dem Kupfersulfid zwei Schwefelatome enthalten sind und dafs daher seine Formel Cu_2S_2, nicht CuS geschrieben werden mufs.

Berthelot (2) hat Untersuchungen über das *Kupferoxychlorid*, $CuCl_2$, $3\,CuO + 4\,H_2O$, den auch in der Natur vorkommenden *Atakamit* angestellt. Dasselbe läfst sich ohne merkbaren Verlust an Säure durch vorsichtiges Erhitzen auf ziemlich hohe Temperatur entwässern. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt eine Spur Kupferchlorid, während sich zu gleicher Zeit die

(1) Chem. Soc. J. **39**, 401 –. (2) Ann. chim. phys. [5] **23**, 566; Bull. soc. chim. [2] **35**, 365.

Masse schwärzt, erweicht und klebrig wird, als wenn es sic in geschmolzenes Kupferchlorid und festes Kupferoxyd gespalte hätte. Beim Lösen in verdünnter Salzsäure entwickelt di wasserhaltige Verbindung 33 cal, die wasserfreie 54,8 cal. Be rücksichtigt man, dafs die Lösungswärme von $CuCl_2$ in Wasse + 11 cal, die des Kupferoxyds in Salzsäure + 15 cal, somi die von 3 Mol. CuO gleich + 45 cal beträgt, so erhält man ir Ganzen bei der Lösung von 1 $CuCl_2$ + 3 CuO in verdünnte Salzsäure + 56 cal; daraus folgt :



$$3\,CuO + CuCl_2 + 4\,H_2O \text{ flüssig} = CuCl_2,\ 3\,CuO,\ 4\,H_2O$$

entwickelt 23,0 cal; ein Werth, der bei 100° auf etwa 26,0 ca steigt. Die Bildungswärme + 23 cal wurde noch durch Behandlun des Atakamits mit verdünnter Kalilauge, wodurch sich Kupferoxyd hydrat unter einer Wärmeentwicklung von 0,34 bildet, bestätig Die verdünnte Kalilauge entwickelt unter gleichen Verhältnisse beim Kupferchlorid + 12,4 cal, somit ungefähr + 12 cal meh Fügt man dieser Zahl die beim Lösen des Kupferchlorids ent wickelte Wärme + 11,0 hinzu, so gelangt man wieder zu de Zahl + 23 cal. Die Bildungswärme des wasserfreien Oxy chlorids ist sehr unbedeutend (56,0 — 54,8 = 1,2), so dafs di Eigenschaften sich denen eines blofsen Gemenges sehr nähern Es ist daher in erster Linie das Wasser, welches den Zusan menhang der Bestandtheile des Oxychorids zu einem complici teren System vermittelt. Der Atakamit entsteht daher nich durch Substitution von Krystallwassermolekülen des Kupfer chlorids durch Kupferoxyd, wie man früher für gewisse basisch Salze angenommen hatte, wie denn auch $CuCl_2 + 2\,H_2O$ (fest 3,8 cal, $CuCl_2$ + 3 CuO dagegen nur 1,2 cal entwickelt. Di beträchtliche Bildungswärme des Atakamits erklärt auch die unt verschiedenen Umständen beobachtete Bildung desselben, z. B. b der Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Kupferchloridlösunge Die bei dieser Einwirkung beobachtete Wärmeentbindung vo 23,0 cal ist viel höher als die Lösungswärme des wasserfreie Chlorids in Wasser, welche nur + 11,0 cal beträgt. Er hat sic überzeugt, dafs zur vollständigen Ausfällung von 4 Aeq. Kupfe chlorid 3 Aeq. Kalihydrat genügen, und dafs unter diesen Ve

[illegible] eine neutrale und farblose Lösung erhalten wird, während bei einem Verhältniſs 3 : 2 die Fällung noch unvollständig ist. Diese Ergebnisse werden auch durch die Bestimmung der bei der theilweisen Fällung von Kupferchlorid durch Kalilauge sich entwickelnden Wärmemengen bestätigt, insofern als die bei der Fällung von 4 $CuCl_2$ durch 3 KOH beobachtete Wärmeentwicklung nur unbedeutend geringer ist, als wenn 4 KOH in Reaction treten. Diese Beobachtung ergiebt das für die Fällungsanalyse wichtige Resultat, daſs ein Metallsalz vollkommen gefällt und die Flüssigkeit neutralisirt werden kann, ohne daſs eine äquivalente Beziehung zwischen dem fällenden Alkali und der Säure des Metallsalzes stattfindet. Die groſse Bildungswärme des Atakamits ist auch die Ursache der leichten Bildung der Oxychloride des Kupfers aus Kupferchlorid beim Erwärmen oder bei Gegenwart gewisser Salze. Da die Wärmemenge, welche bei der Bildung von 3 Mol. wasserfreiem Kupferchlorid auftritt, nur [illegible] Cal beträgt, so kann die Zersetzung von 3 Mol. Kupferchlorid in Kupferoxyd und Salzsäure, welche zur Bildung des Atakamits nöthig ist, bewerkstelligt werden vermöge der bei der Vereinigung der drei durch diese Zersetzung gebildeten Moleküle CuO mit einem vierten Molekül $CuCl_2$ bei 100° entwickelten und durch [illegible] Cal ausgedrückten Arbeitsleistung. Jeder Umstand, welcher, wie Erhitzen oder Gegenwart von Salzen, die Dissociation des wasserhaltigen Kupferchlorids einleitet und die Bildung einer kleinen Menge wasserfreien Kupferchlorids hervorruft, wird daher genügen, um das Auftreten von Atakamit zu veranlassen.

R. v. Lorenz (1) hat die *Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen* untersucht, worüber zuerst von Proust (1821), später von Berzelius, Chevreul, Péligot und zuletzt von Bromeis (2) Angaben gemacht worden sind. Durch ein abgeändertes analytisches Verfahren, welches die Bestimmung von Bleioxyd, Wasser, Gesammtstickstoff und salpetriger Säure gestattete, gelang es Ihm, die Zu-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 1133; Monatsh. f. Chem. 1881, 2, [illegible]. — (2) JB. f. 1849, 278.

sammensetzung der bei dieser Reaction entstehenden Verbindun gen genauer und einwurfsfreier festzustellen, als diefs bish möglich gewesen war. Er unterscheidet sechs Phasen des Ei wirkungsprocesses von Blei auf Bleinitratlösung : 1) Einwirkun von 1 At. Pb auf 1 $Pb(NO_3)_2$; 2) 1 bis $1^1/_4$ At. Pb; 3) $1^1/_4$ b $1^1/_2$ At. Pb; 4) $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ At. Pb; 5) $1^3/_4$ bis 2 At. Pb 6) mehr als 2 At. Pb auf 1 $Pb(NO_3)_2$. In der ersten Pha scheiden sich beim Schütteln der 60 bis 90° warmen Bleinitra lösung mit feinen Bleidrehspähnen farblose Blättchen ab, dene sich nach etwa $^3/_4$stündiger Dauer der Einwirkung kleine gel lichweifse Nadeln beimengen, welche beide die Zusammensetzun eines *basischen Bleinitrats* $Pb(NO_3)OH$ besitzen. Bei weit fortschreitender Reaction entstehen rhombische schwefelgel Tafeln, welche nach $2^1/_2$ Stunden ihre vollste Ausbildung reicht haben. Ihre Zusammensetzung entspricht der Forme $3[2Pb(NO_3)OH + Pb(NO_2)OH] + H_2O$. Dann treten sech seitige citronengelbe Tafeln auf von der Zusammensetzu $3[Pb(NO_3)OH + Pb(NO_2)OH] + 2H_2O$. Dasselbe Salz bild sich, wenn die Bleispähne so lange mit der Bleilösung geko wurden, bis sie sich vollständig gelöst hatten. In der zweit Phase entsteht zunächst eine Verbindung von der Zusamm setzung $6Pb(NO_3)OH + 7Pb(NO_2)OH + 4H_2O$, dann kom eine von etwas satter gelber Farbe, $3Pb(NO_3)OH + 5Pb(NO_2)O$ $+ H_2O$. In der dritten Phase färben sich die Blättchen imn dunkler gelb und nähern sich in der Form mehr und me langgestreckten Tafeln, während gleichzeitig hellorangefarbe compacte rundliche Nadeln auftreten. Die Zusammensetzu dieser Verbindungen ist : $3[Pb(NO_3)OH + 2Pb(NO_2)OH]$ H_2O; $3[Pb(NO_3)OH + 3Pb(NO_2)OH] + H_2O$; $Pb(NO_3)O$ $+ 4Pb(NO_2)OH$; $Pb(NO_3)OH + 5Pb(NO_2)OH$, wobei jed die Möglichkeit, dafs nur mechanische Gemenge vorliegen, ni ausgeschlossen ist. In der vierten Phase treten aufser d orangefarbenen Nadeln $4Pb(NO_3)OH + 6Pb(NO_2)OH + 5P$ $+ Pb(OH)_2$, oder etwas einfacher $2Pb(NO_3)OH + 3Pb(NO_2)O$ $+ 2PbO + Pb(OH)_2$, auch noch rosettenförmig dicht gruppi Nadeln von lebhaft rother Farbe auf, $5Pb(NO_2)_2 + Pb(NO_2)O$

$+ 10 PbO$. In der fünften Phase, in welcher eine gröfsere Verdünnung der Nitratlösung herrschen mufs, bildet sich ebenfalls die obige rothe Verbindung und aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein orangerothes Salz aus, das die Zusammensetzung $2 Pb(NO_3)OH + 4 Pb(NO_2)OH + 3 PbO + Pb(OH)_2$ oder $Pb(NO_3)OH + 2 Pb(NO_2)OH + 2 PbO$ besitzt. In der sechsten Phase, in welcher im äufsersten Falle 5 Mol. $Pb(NO_3)_2$ 11 Atome Pb zu lösen vermögen, bildet sich der Hauptsache nach die Verbindung $Pb(NO_2)OH + PbO$. Bezüglich einer Erklärung des Bildungsprocesses dieser verschiedenen Verbindungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

A. Ditte (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Einwirkung des Chlors und der Salzsäure auf Chlorblei* ausführlicher mitgetheilt.

Derselbe (3) hat ferner im Anschlufs an Seine Untersuchungen über die *Einwirkung der Salzsäure* auf Chlormetalle (4) auch die auf *Chlorblei* näher untersucht und die eigenthümliche Thatsache festgestellt, dafs die Löslichkeit des Chlorblei's auf Zusatz von Salzsäure zuerst abnimmt, bei weiterem Zusatz von Salzsäure aber zunimmt, wie diefs aus folgender Tabelle hervorgeht:

Menge HCl in 100 Thln. H_2O	Menge des in 1000 Gewichtstheilen Flüssigkeit gelösten Chlorblei's				
	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°
0,0	8,0	11,8	17,0	21,0	31,0
5,6	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
10,0	1,2	1,4	3,2	5,5	12,0
18,0	2,4	4,8	7,2	9,8	19,8
21,9	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
31,5	11,9	14,1	19,0	24,0	38,0
46,0	29,8	30,0 (bei 17°)	—	—	—

Zur Erklärung der hierbei stattfindenden Vorgänge mufs man zuerst das Verhalten des Brom- und Jodblei's gegen die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren untersuchen. 1 Liter

(1) Ann. chim. phys. [5] 22, 566. — (2) JB. f. 1880, 328. — (3) Compt. rend. 92, 718. — (4) Dieser Bericht S. 154.

Wasser von 10^0 löst ungefähr 0,6 g PbJ_2. Setzt man ei kleine Menge Jodwasserstoff hinzu, so entsteht sofort ein Niede schlag, indem sich die Löslichkeit des Jodblei's verminde Fährt man mit dem Zusatz von JH fort, so löst sich der Niede schlag wieder auf und die Löslichkeit des Jodblei's wird v nun an um so gröfser, je saurer die Flüssigkeit wird. W Berthelot (1) gezeigt hat, verbindet sich PbJ_2 mit HJ u Wasser zu einer krystallisirbaren Verbindung PbJ_2, 2HJ 10 H_2O, welche durch Wasser zersetzt wird, aber in einer Jo wasserstoffsäure von genügender Concentration erhalten blei Die Löslichkeitsab- und -wiederzunahme des Jodblei's ist jede falls auf eine derartige Verbindung zurückzuführen. Die Jo wasserstoffsäure wird so lange Jodblei aus der wässerig Lösung fällen, bis ihre Concentration eine derartige geword ist, dafs die Jodwasserstoffverbindung des Jodblei's existiren kan Das Bromblei verhält sich ebenso. 1 Liter Wasser löst bei 1 ungefähr 6 g $PbBr_2$; Zusatz von Bromwasserstoffsäure veru sacht zuerst eine Fällung, wonach auf weiteren Säurezusatz d Niederschlag wieder aufgelöst wird. Diese Löslichkeit ist se beträchtlich. 1000 Gewichtstheile einer Flüssigkeit, welche a 100 Thle. 72 Thle. BrH enthielt, vermochten etwa 550 g PbE zu lösen. Die Löslichkeit des Bromblei's nimmt beim Erhitz zu und nach dem Erkalten scheiden sich weifse seideglänzen Nadeln, $PbBr_2 + 3H_2O$, ab. Leitet man Bromwasserstoff in die Lösung bei Gegenwart von überschüssigem $PbBr_2$, so erhi sie sich und nach dem Erkalten scheiden sich weifse Nade aus, welche die Zusammensetzung 5 $PbBr_2$, 2HBr + 10 H_2 besitzen. Es ist daher kein Zweifel, dafs auch die Löslichkei verhältnisse des Chlorblei's in Salzsäure auf eine ähnliche Ve bindung der beiden Körper zurückgeführt werden müssen, we auch die Verbindung selbst noch nicht hat isolirt werden könne

Derselbe (2) berichtet ferner über eine *Verbindung d Jodblei's mit Jodkalium*, PJ_2, 2KJ + 4 H_2O, welche sich be

(1) JB. f. 1880, 233. — (2) Compt. rend. **92**, 1341; Ann. chim. ph [5] **24**, 226.

Zusammenbringen von Jodblei mit Jodkalium bildet. Zuerst löst sich von dem Jodblei eine geringe Menge in der Jodkaliumlösung auf, dann verwandelt es sich nach und nach unter Aufblähen in weiſse verfilzte Krystalle. Ist die Lösung ziemlich reich an Jodkalium, so scheiden sich beim Erkalten schöne, oft mehrere Centimeter lange Nadeln aus. Durch Erhöhung der Temperatur wird dieses Doppeljodid zersetzt, indem Wasser fortgeht; die Krystalle werden dann goldgelb, ohne ihren Glanz zu verlieren; stärker erhitzt schmelzen dieselben und schlieſslich verflüchtigt sich Jodblei. Absoluter Alkohol entzieht ihnen das Wasser und färbt sie gelb. Wasser zersetzt sie, indem sich Jodkalium löst und Jodblei abscheidet. Um diese Zersetzung des Doppeljodids zu vermeiden, sind bei Temperaturen zwischen 5 und 85° folgende Mengen Jodkalium im Liter Flüssigkeit nöthig :

bei 5°	140 g;	bei 20°	204 g;	bei 59°	503 g.
„ 10°	160 „	„ 28°	251 „	„ 67°	560 „
„ 14°	175 „	„ 39°	300 „	„ 85°	738 „

Die Löslichkeit des Doppeljodids in solchen Lösungen, welche keine Zersetzung veranlassen, ist bei einer gegebenen Temperatur um so gröſser, je reicher die Flüssigkeit an Jodkalium ist; sie nimmt ferner mit der Erhöhung der Temperatur beträchtlich zu, so daſs beim Erkalten wieder ein Theil herauskrystallisirt. Die folgende Tabelle giebt das Verhältniſs der verschiedenen Salze, welche die Lösung bei einer bestimmten Temperatur enthält, an; die in Gramm ausgedrückten Zahlen sind auf die gleiche Wassermenge (1000 ccm) bezogen :

Temperatur	Gesammtmenge des Jodkaliums	Menge des Jodblei's	Menge d. Doppelverbindung	Ungebund. gebliebenes Jodkalium
5°	163	—	—	163
10°	191	—	—	191
14°	217	2	3,4	215,6
20°	260	9	15,4	253,6
28°	325	25	43,0	307,0
39°	449	45	77,3	406,7
59°	645	188	323	510
67°	751	255	438	568
80°	1186	731	1276	641.

Die Zersetzung des Bleikaliumjodids durch Wasser vollzieh sich somit nach den gewöhnlichen Gesetzen, d. h. die Lösun in welcher sich das Doppelsalz befindet, muſs eine bestimm Minimalquantität von Jodkalium enthalten. Bringt man dah bei irgend einer Temperatur Wasser, überschüssiges Jodbl und Jodkalium in Berührung, so wird, so lange die Quantit Jodkalium geringer ist als die von der letzten Columne d vorstehenden Tabelle angezeigte, keine Reaction erfolgen; e wird sich nur eine geringe Menge Jodblei lösen. Ist sie dagege gröſser, so werden sich die beiden Jodide verbinden, und e bleibt in der Flüssigkeit nur diejenige Menge Jodkalium unve bunden zurück, welche erforderlich ist, um die Dissociation de Doppelsalzes, das sich entweder theilweise oder ganz lösen wir zu verhindern. Fast identische Erscheinungen zeigen sic wenn man das Jodkalium durch Jodnatrium oder Jodammoniu ersetzt. Es bilden sich Doppelsalze, welche durch Wasser ze setzt werden, durch Lösungen welche eine hinreichende Meng des alkalischen Jodids enthalten aber nicht. Der einzige Unte schied besteht nur darin, daſs die Menge des zur Verhinderun der Dissociation erforderlichen Alkalijodids verschieden ist, j nach der Natur desselben.

Nach A. Ditte (1) wird ferner auch *Bleioxydhydrat seh schnell von Jodkalium* angegriffen und in *Bleioxyjodid*, (Pb($PbJ_2)_2 + H_2O$, das man leicht krystallisirt erhalten kann, ve wandelt. Diese Reaction ist in vollständiger Uebereinstimmun mit den Gesetzen der Thermochemie, indem die Gleichung $Pb(OH)_2 + 2KJ = 2KOH + PJ_2$ einen Wärmeüberschu von 3,8 cal zu Gunsten des letzteren Systems ergiebt. Andere seits ist aber auch die Zersetzung des Bleijodids durch Kal hydrat zu Bleioxyjodid und Jodkalium von einer eben so groſse Wärmeentwicklung begleitet. Es wird sich daher ein Gleic gewichtszustand zwischen den beiden entgegengesetzten Rea tionen : Zersetzung des Bleioxydhydrats durch Jodkalium i Bleijodid und Kalihydrat, und Zersetzung des Bleijodids durc

(1) Compt. rend. **92**, 1454; Ann. chim. phys. [5] **24**, 231.

Kalihydrat in Bleioxyjodid und Jodkalium herstellen müssen, in Folge dessen es unmöglich ist, bei einem auch noch so grofsen Ueberschufs von Bleioxydhydrat alles Jodkalium zu zersetzen. Ist das Kalihydrat in sehr grofsem Ueberschufs vorhanden, so wird das Bleioxyjodid (PbO, PbJ_2) noch weiter zerlegt, unter Bildung eines neuen gleichfalls krystallisirten *Oxyjodids*, ($PbJ_2, 5PbO$), $7H_2O$. Kann die Luft resp. die Kohlensäure der Atmosphäre einwirken, so finden andere Reactionen statt. Kohlens. Blei wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Jodkalium angegriffen; wirkt aber gleichzeitig freie Kohlensäure, welche das Carbonat löst, ein, so wird das letztere bald in schöne weifse Nadeln des Doppeljodids, PbJ_2, 2 KJ, $4H_2O$, verwandelt. Läfst man statt des Jodkaliums das Bleidicarbonat im Ueberschufs vorwalten, so bilden sich zunächst Krystalle von Jodblei, aber die Reaction hört bald auf, denn es bildet sich gleichzeitig Kaliumdicarbonat, das im Stande ist, das Jodblei umgekehrt in kohlens. Blei zu verwandeln. Es sind somit auch in diesem Falle zwei entgegengesetzte Reactionen vorhanden, welche einen Gleichgewichtszustand hervorrufen. Ein Ueberschufs von Jodkalium bedingt (die vermehrte Bildung von Bleijodid beziehungsweise seiner Verbindung mit Jodkalium, ein Ueberschufs von kohlens. Kali dagegen die vermehrte Bildung von kohlens. Blei. Unter gewissen Umständen läfst sich sogar die Bildung einer *Doppelverbindung* PbJ_2, $PbCO_3$, entsprechend dem *Phosgenit*, $PbCl_2$, $PbCO_3$, beobachten.

In einer weiteren Mittheilung bespricht Er (1) das Verhalten des *Bleihyperoxyds gegen Jodkalium.* Eine selbst sehr verdünnte Lösung des letzteren wird durch Bleihyperoxyd zersetzt, indem sich Jod abscheidet und weifse glänzende Krystalle der *Verbindung* $2(PbJ_2, PbO) + H_2O$ entstehen. Bei Abschlufs der Luft ist die Reaction damit zu Ende, bei Zutritt der Luft wird dagegen dieselbe verwickelter, es bildet sich Kaliumcarbonat und ein *Doppelsalz* (PbJ_2, PbO, K_2CO_3) . $2H_2O$. Noch weit rascher erfolgt die Bildung dieses Salzes beim Einleiten

(1) Compt. rend. **92**, 64; Ann. chim. phys. [5] **24**, 240.

von Kohlensäure oder auf Zusatz von etwas Kaliumdicarbonat zu der Lösung. Ist die eingeleitete Kohlensäure oder das zugesetzte Dicarbonat in gröfserer Menge zugegen, so entsteht das Salz 2 (PbJ_2, PbO), 3 K_2CO_3, 2 H_2O. Leitet man in ein Gemenge von Bleihyperoxyd und überschüssigem Jodkalium Kohlensäure ein, so wird Jod abgeschieden und *Kaliumbleijodid*, PbJ_2, 2 KJ + 4 H_2O, oder bei Gegenwart von Kaliumcarbonat das *Doppelsalz* PbJ_2, 2 KJ, K_2CO_3 + 3 H_2O gebildet. Ist Jodkalium nicht im Ueberschufs zugegen, so bildet sich unter Jodabscheidung das *Doppelcarbonat* $(PbCO_3)_2$, K_2CO_3 als krystallinisches Pulver. Dieses letztere entsteht immer bei überschüssigem Kaliumdicarbonat; alle oben erwähnten Verbindungen gehen in dasselbe über, wenn man sie mit einem genügenden Ueberschufs dieses Carbonats in Berührung läfst. Erhöht man unter sonst gleichen Umständen die Temperatur, so hat diefs dieselbe Wirkung, wie wenn man die Menge des Jodkaliums vermindert hätte. Aus einer Lösung, aus welcher sich z. B. die Verbindung PbJ_2, 2 KJ, K_2CO_3 + 3 H_2O abgeschieden hatte, wird beim Erwärmen nur das Doppelsalz von Blei- und Kaliumcarbonat, $(PbCO_3)_2$, K_2CO_3, erhalten. Bei allen diesen Reactionen läfst sich das Jodkalium durch *Jodnatrium* ersetzen. *Freies Jod* wirkt auf *Bleihyperoxyd* sehr langsam, etwas rascher auf dessen Hydrat, unter Bildung von Jodsäure und Bleioxyd ein. Die von verschiedenen Forschern beschriebenen *blauen Bleijodide* (1) besitzen nach Ihm keine constante Zusammensetzung. Das Bleijodid kann überhaupt mit Jod keine höhere Verbindung eingehen. Dieselben entstehen nur, wenn Bleioxydhydrat zugegen ist, welches das Jod auf seiner Oberfläche zu condensiren und dadurch die blaue oder violette Farbe hervorzurufen vermag.

M. W. Iles (2) hat in einem Hohofen eine *Doppelverbindung von Chlor- und Bromblei*, Pb(BrCl), aufgefunden. Sie bildet ge-

(1) Vgl. Durand, Neues J. Pharm. **2**, 311; Jammes, ebend. **3**, 256; Filhol, J. pr. Chem. [1] **35**, 382. — (2) Chem. News **43**, 216; Am. Chem. J. **3**, 52.

wöhnlich weifse, zarte, dendritisch vereinigte Blättchen oder lange spitzige Nadeln, welche im halbgeschmolzenen Zustand eine schwach gelbe Farbe besitzen. In heifsem Wasser löst sie sich unter milchiger Trübung, welche auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sofort verschwindet. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in feinen Blättchen ab, bei sehr vorsichtig geleiteter Krystallisation lassen sich auch gröfsere, gut ausgebildete Nadeln erhalten. Spec. Gew. 5,741. Auf der Kohle sublimirt das Salz und giebt einen weifsen Beschlag; vorher schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit, welche unter Aufleuchten zuerst zu einer citronengelben, hernach wieder weifs werdenden Masse erstarrt. Es ist sehr beständig und wird erst durch wiederholtes Abdampfen mit Schwefelsäure vollständig zersetzt.

G. F. Rodwell (1) hat nach den gleichen Methoden, wie früher (2) für die Jodide des Silbers und Quecksilbers, nun auch für das *Bleijodid und eine Verbindung desselben mit Silberjodid*, ($PbJ_2 + AgJ$), die *Ausdehnung* bestimmt. Das Bleijodid zeigt drei verschiedene Ausdehnungscoëfficienten : zwischen 0 und 205° 0,00008317 cubische Ausdehnung für 1°; zwischen 205 bis 253° = 0,0006378 und zwischen 253 und dem Schmelzpunkt = 0,000180. Das *Bleisilberjodid* dehnt sich zwischen 0° und 118° langsam aus, für 1° um 0,0000306; zwischen 118 und 124° zeigt es gar keine Volumenveränderung; zwischen 124 bis 139° zieht es sich zusammen; zwischen 139 bis 144 ist wieder keine Zunahme noch Abnahme zu bemerken. Oberhalb dieser Temperatur dehnt es sich aus mit einem Coëfficienten von 0,000115. Zum Schlusse macht Er noch vergleichende Bemerkungen hinsichtlich des Verhaltens der schon früher erwähnten *Jodide* und *Chlorobromide des Silbers.*

A. Fock (3) erkannte die *Isomorphie* einiger *Thalliumsalze* mit analogen Verbindungen anderer Metalle. *Unterschwefels. Thallium*, $Tl_2S_2O_6$ (4), ist monosymmetrisch : a : b : c = 0,9292 : 1 : 0,3986; β = 83,2°. Beobachtete Formen : ∞P(110), ∞P∞(100),

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 23. — (2) JB. f. 1879, 300. — (3) Zeitschr. Kryst. **6**, 161. — (4) Werther, JB. f. 1864, 249.

∞P∞(010), P∞(011); −2P2(121). Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 85°22′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 43°10′, (011) : (110) = 70°35′. Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und ist circa 20° gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel β geneigt. Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene; 2E = ungefähr 40° für Natriumlicht. Dispersion $\varrho > v$; die Krystalle zeigen starke horizontale Dispersion. Obschon es nun den Anschein hatte, als ob die Thalliumverbindung neben der monosymmetrischen auch die hexagonale Form zeigen könne, so gelang es doch nicht, dieselbe in letzterer zu erhalten, welche Form auch das *unterschwefels. Kalium* zeigt, das im Uebrigen nach Groth trimorph ist (hexagonal trapezoëdrisch-tetartoëdrisch). Indessen krystallisiren die beiden Salze leicht *zusammen* und zwar in monosymmetrischer (bei geringer Menge Kaliumsalz), oder rhombischer (bei mehr), oder auch hexagonaler (bei überwiegender Menge Kaliumsalz) Form. Die Untersuchung einer in rhombischen Blättchen krystallisirenden Mischung ergab : Axenverhältniſs a : b : c = 0,5700 : 1 : 1,4547; beobachtete Formen 0P(001), ∞P(110), P(111), ∞P̌∞(010), P̌∞(011); Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 59°22′, (001) : (111) = 71°12′. Die optische Axenebene ist gleich dem Brachypinakoïd (010). Die erste Mittellinie = Axe c; 2E = 113°50′; die Dispersion ist stark und zwar $\varrho > v$. Wie mit dem unterschwefels. Kalium so läſst sich auch das unterschwefels. Thallium mit dem *unterschwefels. Strontium* zusammen krystallisiren. Das so gewonnene Salz ist rhombisch, wenn wenig Strontiumverbindung zur Thalliumverbindung (weniger als 1 : 2) hinzugefügt wird. Die betreffenden Blättchen zeigten : a : b : c = 0,5674 : 1 : 2,7376; Formen : 0P(001), P(111); Winkel : (001) : (011) = 69°,56′, (111) : ($\bar{1}$11) = 117°44′. Die optische Axenebene ist gleich dem Brachypinakoïd; erste Mittellinie gleich der Axe c. Die Krystalle enthalten auf 94,25 Proc. $Tl_2S_2O_6$ 5,53 Proc. SrS_2O_6. — Auch die drei Salze : unterschwefels. Thallium, unterschwefels. Kalium und unterschwefels. Strontium krystallisiren zusammen und zwar in rhombischen Blättchen : a : b : c = 0,5914 : 1 :

1,3588; Formen 0P(001) und $^{2}/_{7}$P(227). Die Krystalle sind fast ausnahmslos Zwillinge und Drillinge nach einer Fläche des Prismas; Winkel: (227) : (2̄27) = 62°56′, (227) : (001) = 37°20′; die optische Axenebene ist gleich dem Brachypinakoïd; erste Mittellinie gleich der Axe c. — *Kaliumthalliumchlorid*, 3 KCl, $TlCl_3$, 2 H_2O, krystallisirt wie *Kaliumindiumchlorid*, 3 KCl, $InCl_3$, $1^1/_2 H_2O$, hexagonal. Letzteres zeigt das Axenverhältniſs a : c = 1 : 0,8187; Formen ∞P∞(100), 0P(001), ∞P(110), P(111); Winkel (111) : (001) = 49°11′. Das Thalliumdoppelsalz besitzt das Axenverhältniſs a : c = 1 : 0,7913 sowie die gleichen Formen wie das Indiumsalz; Winkel (001) : (111) = 49°13′; Doppelbrechung sehr schwach. Die Isomorphie dieser beiden Körper ist deshalb besonders interessant, weil sie mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren und wurde dieſs noch durch eine besondere Analyse auſser Zweifel gesetzt; indeſs ergab sich beim Zusammenkrystallisiren derselben, daſs dadurch ein Salz entsteht, in welchem auch die Thalliumverbindung statt mit 2 mit $1^1/_2$ Mol. Wasser sich vorfindet. Ein solches *gemischtes Salz* krystallisirt *tetragonal*. Axenverhältniſs a : c = 1 : 0,7974; Formen : ∞P(110), 0P(001), ∞P∞(100), P(111); Winkel (111) : (001) = 48°26′. Die Krystalle sind etwas gelblich, groſs und schön und besitzen eine äuſserst schwache Doppelbrechung.

R. Schneider (1) hat eine Mittheilung über den *Silbergehalt* (2) *des käuflichen Wismuths* und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen veröffentlicht. Unter den von ihm analysirten Wismuthsorten befinden sich folgende. I. bolivianisches Wismuth (erste Sorte); II. bolivianisches Wismuth (zweite Sorte); III. sächsisches Wismuth (erste Sorte); IV. Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken:

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 75; Dingl. pol. J. **240**, 385. — (2) R. Schneider, JB. f. 1854, 356; Sill, Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1864, 323; Thürach, JB. f. 1876, 263.

	I.	II.	III.	IV.
Wismuth	99,053	99,069	99,390	99,830
Silber	0,083	0,621	0,188	0,075
Kupfer	0,258	0,156	0,090	0,040
Antimon	0,559	—	—	—
Arsen	—	—	0,255	—
Tellur	—	0,140	—	—
Gold	—	Spur	—	—
Eisen	—	—	—	0,026
Blei	—	—	—	Spur
	99,953	99,986	99,923	99,971.

Bei einigen dieser Wismuthsorten wurden die auf der Oberfläche des Wismuthbrodes erscheinenden Wülste und Tropfen für sich analysirt und dadurch die bemerkenswerthe Thatsache constatirt, dafs in diesen Tropfen der Silber- und Bleigehalt bedeutend zugenommen hatte. So fanden sich bei der Analyse dieser Wülste von

	II.	und	IV.	
Wismuth	98,849	Proc.	98,878	Proc.
Silber	1,114	„	0,437	„
Blei	—		0,665	„
	99,963		99,980.	

Mit diesen Beobachtungen stehen die Angaben Winkler's (1), was die Anreicherung des Blei's in den zuletzt erstarrenden Theilen des Wismuths betrifft, in Einklang, nicht aber die hinsichtlich des silberhaltigen Wismuths gemachten, das sich gerade umgekehrt verhalten soll. Dafs sich das blei- resp. silberhaltige Metall besonders in der obersten Schicht ansammelt, erklärt sich daraus, dafs dasselbe nicht nur spec. leichter, sondern auch schmelzbarer ist als reines Wismuth. Er weist schliefslich noch darauf hin, dafs in Folge dieses nie fehlenden Silbergehalts des käuflichen Wismuths das aus demselben dargestellte *basische Wismuthnitrat* ohne vorhergegangenes Auskrystallisiren des neutralen Salzes ebenfalls silberhaltig wird, und dafs die von

(1) Ber. über die Entwicklung der chemischen Industrie von A. W. Hofmann **1**, 958.

Otto (1) beobachtete Lichtempfindlichkeit des aus basischem Wismuthnitrat durch Glühen bereiteten Oxyds, auf einen Gehalt an Chlorsilber zurückzuführen ist.

Nach Jaillet (2) vereinigt sich *basisches Wismuthnitrat mit Jod*, wenn dasselbe in Alkohol oder in Jodkalium gelöst wird. Es bilden sich je nach den Darstellungsbedingungen blafsgelb bis orangeroth gefärbte Verbindungen, welche wahrscheinlich aus *Oxyjodiden des Wismuths* bestehen, deren Zusammensetzung jedoch erst später mitgetheilt werden soll.

P. Muir, G. B. Hoffmeister und C. E. Robbs (3) haben verschiedene *Oxyde, Hydrate und Haloïdverbindungen des Wismuths* genauer untersucht. Nach Ihnen ist es nicht möglich, durch Kochen von Wismuthoxyd mit Kalihydrat und einem alkalischen Hypochlorit ein höheres Oxyd des Wismuths von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Es entsteht allerdings hierbei eine braune Substanz, aber dieselbe ist kein homogener Körper. Bessere Resultate erhält man nach der früher beschriebenen Methode, durch Einleiten von Chlorgas in die nahe bis zum Kochen erhitzte concentrirte, Wismuthoxyd suspendirt enthaltende Kalilösung von 1,35 spec. Gew., bis ein gelbbraunes schweres Pulver entstanden ist. Dasselbe entspricht bei 180 bis 200° getrocknet der Formel Bi_2O_4 und ist somit *Wismuthtetroxyd*. Auf ähnliche Weise läfst sich auch *Wismuthpentoxyd* Bi_2O_5 bei Anwendung eines sehr grofsen Ueberschusses einer noch stärkeren Kalilauge (1,37 bis 1,38 spec. Gew.) und Einleiten von Chlor, bis der Niederschlag eine gleichmäfsige dunkelrothe Farbe angenommen hat, erhalten. Man wäscht denselben zuerst mit heifsem, dann mit kaltem Wasser aus, bis alles Alkali und Chlor entfernt ist, kocht ihn einige Minuten mit conc. Salpetersäure, wäscht mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung, schliefslich mit reinem Wasser aus und trocknet bei 125°. Sie zeigen ferner durch Versuche, dafs ganz be-

(1) Lehrbuch der unorganischen Chemie **3**, 712, Anmerk. — (2) Arch. Pharm. [3] **19**, 395; Ausz. aus Repert. de Pharm. **9**, 272. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 21.

stimmte Hydrate von diesen Oxyden des Wismuths existiren. Trocknet man das auf die angegebene Weise erhaltene Wismuthtetroxyd über Schwefelsäure oder bei 100°, so entspricht es einem Hydrat von der Zusammensetzung Bi_2O_4, $2H_2O$, ebenso ist auch das Wismuthpentoxyd als Monohydrat Bi_2O_5, H_2O leicht zu erhalten. Diese Hydrate bilden sich auch durch längeres Hinstellen an feuchter Luft, oder in Berührung mit Wasser. Bi_2O_4 nimmt in 280 Stunden an feuchter Luft bis zu 10,23 Proc., nahezu 3 Mol. Wasser, Bi_2O_3 an der Luft nur Spuren, über Wasser circa 2 Proc., also nicht einmal 1 Mol. H_2O und Bi_2O_5 an der Luft nur 1,42 Proc., über Wasser aber 4,48 Proc., circa 1 Mol. H_2O auf. Im umgekehrten Verhältniſs zu der Leichtigkeit der Hydratbildung steht die Leichtigkeit, mit welcher das Hydrat wieder das Wasser verliert. Bi_2O_3, H_2O wird schon bei 100°, Bi_2O_5, H_2O bei 125° und Bi_2O_4, $2H_2O$ erst bei 160° vollkommen wasserfrei. Bei Gegenwart von viel Wasser erleiden jedoch die letzteren Oxyde eine theilweise Reduction zu Wismuthoxydhydrat; dieselbe wird beschleunigt durch Einwirkung des Sonnenlichts. Von dem *Wismuthdioxyd* Bi_2O_2 sind keine Hydrate mit Sicherheit bekannt, doch sprechen manche Thatsachen für die Existenz von solchen. Im feuchten Zustand oxydirt es sich an der Luft sehr rasch zu Wismuthoxydhydrat Bi_2O_3, $2H_2O$, vorher getrocknet und dann mit Wasser angefeuchtet ist diese Oxydation viel langsamer. Hierbei tritt eine merkbare Wärmeentwicklung ein. Das erste Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf Wismuthpentoxyd oder dessen Hydrate ist Bi_2O_4, $2H_2O$, verdünnte Salpetersäure wirkt jedoch nicht oder erst nach sehr langer Zeit in dieser Weise ein. Das Wismuthtetroxyd Bi_2O_4 wird von verdünnter Salpetersäure so gut wie gar nicht angegriffen, eine etwas concentrirtere Säure übt aber eine merkbare desoxydirende Wirkung aus. Das Wismuthdioxyd Bi_2O_2 wird durch wenige Tropfen Salpetersäure rasch zu weiſsem Wismuthtrioxydhydrat oxydirt, das bei überschüssiger Säure in Lösung geht. Bei mäſsigem Zusatz der Säure beobachtet man auch vorübergehend eine Abscheidung von metallischem Wismuth. Wird Wismuthdioxyd mit wässeriger oder

alkalischer Permanganatlösung erwärmt, so bildet sich mangans. Kali und ein dunkel braunrother Niederschlag, aus einem Gemenge von Wismuthtetroxyd und -pentoxyd bestehend. Zahlreiche Versuchsreihen, welche das Verhalten dieser Oxyde beim Erhitzen für sich oder in Wasserstoff, Kohlenoxyd, Luft und Sauerstoff umfassen, geben ein Bild von der relativen Beständigkeit dieser Oxyde. So beginnt die Reduction von Bi_2O_3 durch Kohlenoxyd erst oberhalb 200°; im Wasserstoff ist die Reduction zu Bi_2O_2 noch nicht vollständig bei 300°; Bi_2O_4 wird bei 245° bis 250° durch Kohlenoxyd vollständig zu Bi_2O_3 reducirt; die Reduction beginnt schon bei 105°. Mit Wasserstoff geht die Reduction bei 265° bis zu Bi_2O_2; im Luft- oder Sauerstoffstrom wird Bi_2O_4 etwas oberhalb 300° zu Bi_2O_3 reducirt. Die Reduction von Bi_2O_5 durch Kohlenoxyd beginnt schon bei 75°, durch Wasserstoff wird bei 215° Bi_2O_4, bei 255° Bi_2O_3 gebildet; im Luft- oder Sauerstoffstrom entsteht bei 255° Bi_2O_4, bei 305° Bi_2O_3. Durch Chlor resp. Brom werden die beiden Oxyde Bi_2O_3 und Bi_2O_5 in Wismuthtrichlorid resp. Wismuthtribromid übergeführt; zugleich entsteht auch das schon früher (1) beschriebene *Oxybromid* $Bi_{11}O_{13}Br_7$ und das *Oxychlorid* $Bi_3O_2Cl_5$ und zwar das Oxybromid in gröfserer Menge als das Oxychlorid. Das spec. Gewicht der höheren Wismuthoxyde und ihrer Hydrate fanden Sie für Bi_2O_4 = 5,60, Bi_2O_5 = 5,10, Bi_2O_4, 2 H_2O = 5,80, Bi_2O_5, H_2O = 5,75 bei 20° und bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Schliefslich machen Sie noch Angaben über einige Halogenverbindungen des Wismuths. *Wismuthjodid* BiJ_3 bildet sich leicht bei der Sublimation von Wismuth und Jod in gut ausgebildeten stahlgrauen Krystallen, welche beim Erhitzen im Wasserstoffstrom keine Veränderung erleiden. Das Wismuthjodid ist übrigens gegen oxydirende Agentien und Wasser viel widerstandsfähiger als das Chlorid oder Bromid. Durch einen sehr grofsen Ueberschufs von kaltem Wasser wird es nur unvollständig in *Wismuthoxyjodid* BiOJ verwandelt. Auch salpetrige Säure führt es nur theilweise in dieses Oxy-

(1) JB. f. 1877, 281 u. 283.

jodid über. Beim Erhitzen von Wismuthchlorid mit Schwefel wird *Wismuthsulfochlorid* BiSCl gebildet; beim Erhitzen von *Wismuthbromid* mit Schwefel entstehen nur sehr geringe Mengen eines entsprechenden Sulfobromids; beim Erhitzen von *Wismuthjodid* mit Schwefel findet gar keine Einwirkung statt. Der Verlauf der Reaction von Chlor- und Jodwasserstoff auf Wismuthoxyd läfst sich durch die beiden Gleichungen ausdrücken: $Bi_2O_3 + 2 HCl + x H_2O = 2 BiOCl + (x + 1) H_2O$ und $Bi_2O_3 + 6 HJ + x H_2O = 2 BiJ_3 + (x + 3) H_2O$; erst wenn die Menge des Wassers zur Jodwasserstoffsäure eine relativ sehr grofse wird, wenn die Temperatur erhöht wird oder wenn directes Sonnenlicht einwirken kann, wird *Wismuthoxyjodid* gebildet. Die Reaction zwischen *Wismuthoxychlorid* und Jodwasserstoff einerseits und Wismuthoxyjodid und Chlorwasserstoff andererseits läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: $3 BiOCl + x HJ + y H_2O = 2 BiJ_3 + BiCl_3 + (x - 6) HJ + (y + 3) H_2O$ und $4 BiOJ + x HCl + y H_2O = 3 BiCl_3 + BiJ_3 + (x - 9) HCl + HJ + (y + 4) H_2O$. Das spec. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur bestimmten Sie für $BiBr_3 = 5,4$; für $BiOBr = 6,7$, für $BiOCl = 7,2$. Durch Auflösen von Wismuthoxyd in Flufssäure erhielten Sie die *Fluorwasserstoffverbindung* $BiFl_3, 3 HFl$ als zerfliefsliche grauweifse Masse, welche bei stärkerem Erhitzen Flufssäure verliert und sich in krystallinisches graues schweres *Wismuthfluorid* $BiFl_3$ verwandelt. Beim Kochen der zerfliefslichen Fluorwasserstoffverbindung mit Wasser entsteht *Wismuthoxyfluorid* BiOFl als schweres weifses Pulver. Eine *Fluorwasserstoffverbindung desselben* BiOFl, 2 HFl hinterbleibt beim Auflösen des Wismuthoxyds in Flufssäure als farbloses schweres Pulver, das durch starkes Glühen auch in Wismuthfluorid $BiFl_3$ übergeführt werden kann.

E. Maumené (1) versucht die allgemein bekannte Thatsache der Bildung von Ammoniak bei der Einwirkung von

(1) Monit. scientif. [3] **11**, 543; Bull. soc. chim. [2] **35**, 598; Chem. News **43**, 284; vgl. auch eine Anfrage von D. Tommasi, Chem. News **44**, 23 und die darauf erfolgte Antwort von Maumené, ebendas. **44**, 59.

verdünnter *Salpetersäure auf überschüssiges Zinn* nach Seiner eigenthümlichen Theorie (théorie générale) zu erklären. Es sollte hierbei nur Ammoniak und Zinnoxydul entstehen, das sich auch in der That in grofser Menge bildet.

Fr. Pfeifer (1) hat eine Untersuchung über die *Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen* und über das *explosive Antimon* (2) veröffentlicht. Das Resultat derselben läfst sich in Folgendem zusammenfassen. Die Quantitäten metallischen Antimons sind stets proportional den Quantitäten des durch denselben Strom abgeschiedenen Silbers, unabhängig von dem Antimonchlorürgehalt der Lösung, von den wechselnden Mengen des von dem Antimon aufgenommenen Antimonchlorürs, von der Stärke und Dichte des Stroms und von der Temperatur. Das aus dem elektrolytischen Aequivalent berechnete *Atomgewicht des Antimons* 121 liegt zwischen den bisher angenommenen 120 und 122 (3) und nähert sich wohl dem wahren Atomgewicht mehr als eine dieser beiden Zahlen. Der Strom zersetzt primär nur die Salzsäure, der Wasserstoff reducirt aus dem Antimonchlorür metallisches Antimon und dieses nimmt aus der Lösung noch Antimonchlorür auf. Das explosive Antimon enthält keinen occludirten Wasserstoff, es ist völlig amorph und stellt eine compacte Masse dar, in welcher sich nur hier und da, am häufigsten um den Platindraht, kleine Höhlungen befinden. Der gröfste Theil des aufgenommenen Antimonchlorürs ist mit der metallischen Substanz innig gebunden; eine kleine Quantität von Wasser und Chlorwasserstoff und etwas Antimonchlorür findet sich mechanisch als Mutterlauge in den Höhlungen eingeschlossen. Der Antimonchlorürgehalt des explosiven Antimons variirt zwischen 4,8 und 7,9 Proc. und zwar nimmt derselbe zu mit der Concentration der Lösung, mit der Temperatur und mit verminderter Dichte des Stroms. Das spec. Gew. des explosiven Antimons vermindert sich mit zunehmendem Antimonchlorürgehalt.

(1) Ann. Chem. 209, 161. — (2) Vgl. Gore, JB. f. 1858, 177, 179. — (3) Vgl. diesen JB. S. 3.

J. P. Cooke (1) theilt neue Beobachtungen mit, welche die langsame *Oxydirbarkeit von salzsauren Antimonchlorürlösungen* durch den Sauerstoff der Luft bestätigen.

Rammelsberg (2) findet in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Roscoe (3), dafs bei der *Reduction der Vanadinsäure* auf nassem Wege durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff *Vanadindioxyd* VO_2 gebildet wird. (Die entstandene blaue Lösung gebrauchte zur Reoxydation durch Chamäleonlösung im Durchschnitt 8,5, berechnet 8,75 Proc. O.) Durch Magnesiummetall entstand zunächst eine blaue, dann eine grüne Lösung, welche zur Ueberführung in Vanadinsäure die doppelte Sauerstoffmenge gebrauchte, also *Vanadinsesquioxyd* V_2O_3 enthielt. Am weitesten gieng die Reduction durch metallisches Zink. Es entstand zuletzt eine blafsblaue Flüssigkeit, in welcher man die Oxyde V_4O_5, V_5O_6, V_6O_7, oder V_7O_8 für wahrscheinlich annehmen kann.

W. E. Kay (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Vanadiumsulfide* nun auch in einem deutschen Journal veröffentlicht.

F. Mauro und R. Panebianco (6) haben durch starkes Glühen eines Gemenges von 14,4 g Molybdänsäure, 14 g calcinirter Potasche und 7 g Borsäure in einem Platintiegel *Molybdändioxyd* MoO_2 in gröfseren mefsbaren Krystallen dargestellt. Für das Gelingen der Operation ist es nöthig, dafs der Tiegel bedeckt ist und dafs der Gasdruck mindestens 18 mm beträgt. Man erhitzt 3 bis 4 Stunden lang in einem kleinen Perrot'schen Ofen und läfst den Tiegel in demselben erkalten. Die Krystalle finden sich in der geschmolzenen Masse eingesprengt und können durch Auslaugen mit Wasser, Ammoniak und verdünnter Salzsäure isolirt werden. Es sind meistens Prismen von quadratischem Querschnitt und unregelmäfsig ausgebildeten Endflächen. Sie sind undurchsichtig, metall- bis diamantglänzend, von kupferrother bis bleigrauer Farbe, spec. Gewicht 6,44 bei 16°. Die

(1) Chem. News **44**, 221. — (2) Berl. Acad. Ber. 1880, 787. — (3) JB. f. 1867, 237. — (4) Ann. Chem. **207**, 50. — (5) JB. f. 1880, 340. — (6) Gazz. chim. ital. **11**, 501.

Krystalle gehören dem dimetrischen System an, c = 0,5774. Beobachtete Flächen (110), (100), (510), (001), (101), (201), (301), 401), (111), (332), (221), (211), (311), (312), (532), (411).

F. Mauro (1) hatte früher (2) angegeben, dafs sich *Molybdänsäure* in einer Boraxlösung löst, ohne Borsäure abzuscheiden nd daraus gefolgert, dafs hierbei eine complexe, Borsäure und Iolybdänsäure enthaltende Verbindung entstehe. Es ist Ihm edoch bisher nicht gelungen ein derartiges Bormolybdat zu eralten; es bilden sich vielmehr Polyborate und eine Verbindung MoO_3, $3\,Na_2O + 22\,H_2O$, sowie eine weifse käsige Substanz, 'elche neben Natrium auch noch Ammonium enthält und aus *Ammoniumnatriumtrimolybdänat* besteht. Reichlicher bildet sich ieselbe, wenn man eine Lösung von Borax mit dem gleichen lewicht Ammoniummolybdänat ($7\,MoO_3$, $3\,(NH_4)_2O + 4\,H_2O$) ochen läfst. Es entsteht sofort ein reichlicher weifser voluinöser käsiger Niederschlag, der wenig in kaltem, mehr in eifsem Wasser löslich ist und sich aus seiner Lösung unverndert nach einigen Tagen wieder ausscheidet. Unter dem Iikroskop zeigt er sehr zarte nadelförmige durchsichtige Kryalle, die beim Erhitzen auf 110° keinen Gewichtsverlust erennen lassen. Nach dem Schmelzen erstarrt er faserig-krytallinisch oder er bildet kleine Nadeln von ähnlichem Glanz wie ie Molybdänsäure. Seine Analyse führte zur Formel $3\,MoO_3$, $NH_4.Na)O + H_2O$.

W. Gibbs (3) hat Seine (4) Untersuchnngen über *complexe norganische Säuren* fortgesetzt. Dieselben erstrecken sich diefsal auf die *Phosphormolybdänsäuren und ihre Salze.* Phosphorolybdate bilden sich immer, wenn Phosphorsäure oder ein löschee Phosphat mit der Lösung eines molybdäns. Salzes zuammengebracht wird; die Gegenwart einer freien Säure ist icht erforderlich. Sie entstehen auch, wenn ein Phosphat mit inem Molybdat zusammengeschmolzen wird, wenn in Wasser nlösliche Molybdate in Phosphorsäure gelöst werden, wenn

(1) Ber. 1881, 1379; Gazz. chim. ital. **11**, 214. — (2) JB. f. 1880, 51. — (3) Am. Chem. J. **3**, 317. — (4) JB. f. 1880, 341.

Molybdänsäure mit einem alkalischen Phosphat digerirt wird und wenn unlösliche Phosphate und Molybdate zusammen mit einer verdünnten Säure behandelt werden. Sie lassen sich im Allgemeinen leichter rein erhalten als die Phosphorwolframate. Beim Erhitzen verlieren sie zuerst ihr Krystallwasser und bei einiger Vorsicht lassen sie sich wasserfrei erhalten, manchmal wird jedoch Molybdänsäure verflüchtigt, selbst aus Salzen, welche fixe Alkalien enthalten. In Ammoniak gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt entstehen *Sulfomolybdate* in reichlicher Menge, wodurch sie sich von den Phosphorwolframaten unterscheiden, die durch eine ähnliche Behandlungsweise nicht zersetzt werden. *Phosphormolybdänsäure mit 24* WoO_3. Diese Säure wurde zuerst von Debray (1) beim Kochen von phosphormolybdäns. Ammoniak mit Königswasser und freiwilligem Verdunsten der Lösung erhalten. Gibbs hält diese Methode für zweckmäfsig und empfiehlt nur, das Ammoniumphosphormolybdat vorher zu trocknen und dann in einer Schale mit einem grofsen Ueberschufs starken Königswassers zu erhitzen. Wenn ein Zusatz von neuer Säure nöthig erscheint, läfst man absetzen und giefst die klare Lösung sorgfältig ab, worauf dann frische Säure hinzugegeben werden kann, bis das Ammoniumsalz verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird dann zum Vertreiben der überschüssigen Salz- und Salpetersäure abgedampft. Aus der sehr concentrirten Lösung scheiden sich beim Stehen grofse gelbe oktaëdrische Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Hierbei findet jedoch stets ein Verlust statt, weil das Lösen in Wasser eine mehr oder weniger starke Zersetzung der Säure unter Bildung eines grünlichweifsen krystallinischen Körpers veranlafst. Die Zusammensetzung der Säure fand Er gleich $24 MoO_3$, P_2O_5, $3 H_2O + 59 H_2O$. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dafs die Säure 1 Mol. H_2O weniger enthält und dafs die Formel derselben, abgesehen von der durch sie auszudrückenden Basicität, $24 MoO_3$, P_2O_5, $6 H_2O + 55 H_2O$, analog der schon früher beschriebenen Phosphorwolframsäure $24 WoO_3$, P_2O_5, $6 H_2O + 55 H_2O$ ist. Die von Debray be-

(1) JB. f. 1868, 223.

schriebenen zwei weiteren Hydrate der Phosphormolybdänsäure gehören wahrscheinlich ebenfalls dieser Reihe mit 24 MoO_3 an, ihre Formeln werden durch 24 MoO_3, P_2O_5, 6 H_2O + 24 H_2O und 24 MoO_3, P_2O_5, 6 H_2O + 43 H_2O ausgedrückt werden können. Bezüglich der Zusammensetzung des dieser Reihe angehörenden und schon lange bekannten gelben *Ammoniumsalzes*, worüber abweichende Angaben (1) existiren, stellt Er die Formel 24 MoO_3, P_2O_5, 3 $(NH_4)_2O$ + 24 MoO_3, P_2O_5, 2 $(NH_4)_2O$, H_2O + 16 H_2O auf. Er beschreibt ferner ein *Salz dieser (24 : 1) Phosphormolybdänsäure mit dem Croceokobaltoxyd*, $Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4O$. Das Croceokobaltchlorid giebt weder mit molybdäns. Ammoniak noch mit phosphors. Natron einen Niederschlag, bringt man jedoch das Chlorid mit einer sauren Lösung der beiden Salze zugleich zusammen, so entsteht eine schöne gelbe krystallinische Verbindung, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Sie hat die Zusammensetzung 24 MoO_3, P_2O_5, $Co(NH_3)_8(NO_2)_4O$, 2 H_2O + 21 H_2O und erscheint unter dem Mikroskop in feinen gelben verfilzten Nädelchen, welche in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser löslich sind. Die stark sauer reagirende Lösung giebt mit Silbernitrat einen unlöslichen, schwefelgelben, flockigen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden, mit Quecksilbernitrat einen hellgelben flockigen, mit Kupfersulfat oder Baryumchlorid dagegen keinen Niederschlag. Roseokobalt- oder Luteokobaltaminsalze geben mit Phosphormolybdänsäure keine bestimmten Verbindungen. Ein saures *Kaliumsalz*, 24 MoO_3, P_2O_5, 2 K_2O, H_2O + 3 H_2O, wird beim längeren Kochen der gemischten Lösungen von Kaliummolybdat und -phosphat mit überschüssiger Salpetersäure in kleinen prächtig gelben, in Wasser nur wenig löslichen Kryställchen gebildet. *Säure mit 22 MoO_3*. Ein *Ammoniumsalz* dieser Reihe, 22 MoO_3, P_2O_5, 3 $(NH_4)_2O$ + 12 H_2O, wurde schon von Rammelsberg (2) beschrieben. Bei

(1) Vgl. Svanberg und Struve, JB. f. 1847 und 1848, 408, 945; Sonnenschein, JB. f. 1851, 349, 616; Nutzinger, JB. f. 1855, 374; Seligsohn, JB. f. 1856, 375; Lipowitz, JB. f. 1860, 618. — (2) JB. f. 1877, 293.

einer Darstellung erhielt Er ein solches unlösliches, dem entsprechenden der Reihe mit 24 MoO_3 genau gleichendes Salz, welches schon über Schwefelsäure alles Wasser verlor; bei einer andern Darstellung gelang es Ihm, das Salz : 22 MoO_3, P_2O_5, 3 $(NH_4)_2O$ + 9 H_2O zu erhalten. Die von Rammelsberg mehr gefundenen 3 Mol. Wasser müssen jedenfalls sehr schwach gebunden sein. Was das von Rammelsberg beschriebene analog zusammengesetzte Kaliumsalz anlangt, so ist Gibbs der Ansicht, dafs hier keine reine Verbindung vorgelegen habe. Das von Ihm beim Kochen einer Mischung der Lösungen von Kaliummolybdat und -phosphat mit überschüssiger Salpetersäure erhaltene gelbe krystallinische Salz besafs die Zusammensetzung 22 MoO_3, P_2O_5, 3 K_2O + 22 MoO_3, P_2O_5, 2 K_2O, H_2O + 21 H_2O. Von einer *Säure mit 20 MoO_3* konnte Er nur ein *Ammoniumsalz* erhalten, welches sich wie die Ammoniaksalze der andern Reihe darstellen liefs, wie diese ein gelbes krystallinisches Aussehen besafs und wenig in Wasser löslich war. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel 60 MoO_3, 3 P_2O_5, 8 $(NH_4)_2O$, H_2O + 11 H_2O. Beim Versetzen mit Silbernitrat entsteht ein grünlich-gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher sich in heifsem Wasser unter Zersetzung und Abscheidung eines weifsen Pulvers löst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel 22 MoO_3, P_2O_5, 7 Ag_2O + 14 H_2O. Von den Salzen der *Reihe mit 18 MoO_3* ist von Finkener (1) ein *Natriumsalz* 18 MoO_3, $P_2O_5(3 - x)Na_2O$ + $(25 + x)H_2O$ beschrieben. Das *Ammoniumsalz einer Molybdänphosphorsäure mit 16 MoO_3* erhielt Er bei der Darstellung des 5 : 3 Ammoniumsalzes als weifsen krystallinischen Niederschlag, wenig löslich in kaltem, leichter, jedoch unter Zersetzung, in heifsem Wasser. Seine Formel ist : 16 MoO_3, P_2O_5, 3 $(NH_4)_2O$ + 14 H_2O.

F. Parmentier (2) beschreibt Salze der *Silicomolybdänsäure*. Das *Ammoniumsalz* erhält man durch Vermischen der salpeters. Lösungen von molybdäns. Ammoniak mit kiesels. Alkali. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und es bildet sich eine

(1) JB. f. 1878, 1048. — (2) Compt. rend. **92**, 1234.

aus kleinen Oktaëdern bestehende Krystalldecke. Durch Auflösen in Wasser und Fällen mit einem Ammonsalz wird die Verbindung gereinigt. In ähnlicher Weise lassen sich auch das *Kalium-* und *Natriumsalz* erhalten. Das wenig lösliche *Thalliumsalz* erhält man durch doppelte Umsetzung eines der erwähnten Alkalisalze mit einem Thalliumsalz. Es bildet ein gelbes krystallinisches Pulver von nicht bestimmbarer Krystallform. Die Analysen dieses Salzes führen zur Formel R_2O, SiO_2, $13 MoO_3 + n H_2O$, doch ist dieselbe noch besser zu begründen. Unter den Umwandlungsproducten weist Er noch auf die Existenz mehrerer weifser, vollkommen krystallisirter Silicomolybdate hin.

L. Lefort (1) hat die *Einwirkung der Arsensäure und Phosphorsäure auf Natriumwolframate* näher untersucht. Bringt man eine kalte und sehr concentrirte Lösung von Arsensäure (1 Thl. As_2O_5) mit einer eben solchen von neutralem Natriumwolframat (4 Thle. Na_2WoO_4) zusammen, so erhält man nach einigen Augenblicken einen weifsen undurchsichtigen halbfesten, in Wasser sehr leicht löslichen und unkrystallisirbaren Niederschlag von der Zusammensetzung As_2O_5, $2 Na_2O + (WoO_3)_3$, $Na_2O + 20 H_2O$, d. h. ein *Doppelsalz von Natriumarseniat mit Natriumtriwolframat*. Erhitzt man aber die Mischung, so bildet sich Metawolframsäure, welche in der Mutterlauge bleibt. Bringt man Arsensäure und Natriumdiwolframat im gleichen Verhältniss zusammen, so entsteht Natriumtriwolframat und Metawolframsäure, welche mit 9 Mol. Wasser verbunden in Oktaëdern herauskrystallisirt. Vermehrt man jedoch die Menge der Arsensäure (1 Thl. As_2O_5 auf 2 Thle. wolframs. Salz) und kocht einige Zeit lang unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so nimmt die Lösung eine gelbliche Farbe an, und beim Eindampfen scheidet sich eine blätterige, sehr feine, perlmutterglänzende, schwammartig gruppirte Krystallmasse ab, welche sehr löslich in Wasser und Alkohol ist. Die auf diese Weise gebildete und durch wiederholte Krystallisationen gereinigte

(1) Compt. rend. 92, 1461.

Metawolframsäure stellt eine bis jetzt noch nicht bekannte *isom* Modification der gewöhnlichen dar. Sie zeichnet sich besond durch ihre gelbe Farbe und durch ihre eigenthümliche Krys lisation aus. Die Krystalle enthalten nur 7 Mol. H_2O.] durch Alkaloïdlösungen hervorgerufenen Fällungen sind glei falls gelb gefärbt. Die Analyse ihres Chinin- und Bleisalzes die vollständige Abwesenheit der Arsensäure ergeben. Er l ihr den Namen *Metaluteowolframsäure* bei. Wird eine k Lösung von neutralem wolframs. Natron genau mit Phosph säure gesättigt, so erhält man eine Mischung eines Phosph mit Natriumtriwolframat, $P_2O_5, (Na_2O)_2 + (WoO_3)_3, Na_2O$. Fin dagegen die Einwirkung in der Wärme und bei Gegenwart ei kleinen Ueberschusses von Phosphorsäure statt, so erhält man von Scheibler (1) dargestellte Phosphorwolframsäure. W Natriumdiwolframat und Phosphorsäure im Verhältnifs 2 : 1 lange mit einander gekocht, bis die Lösung eine gelbe Fa angenommen hat, so erhält man wie mit Arsensäure die M luteowolframsäure. Für die *Bestimmung der Wolframsäure* *c* *Metawolframsäure* dient Ihm die Fällung durch Chinins lösungen; eine Methode, die noch den Vortheil vereinigt, die Basicität der verschiedenen Wolframsäuren in ihrer V bindung mit Chinin erhalten bleibt.

D. Klein (2) macht einige Bemerkungen über *die C stitution der von der Wolframsäure sich ableitenden comple Mineralsäuren.* Die Untersuchungen von A. Laurent ha schon gezeigt, dafs die lange als *Diwolframate* bezeichneten S der Wolframsäure eine complicirtere Zusammensetzung besitz und dafs sie durch die Formel $5 M_2O, 12 WoO_3 + n H_2O$ aus drückt werden müssen, was durch die Entdeckung der Sil wolframsäure von Marignac (3) eine Bestätigung fand. besser untersuchten Silicowolframate gehören zwei isome Reihen an, die als *Silicoduodeciwolframate*, $12 WoO_3$, Si $4 M_2O + n H_2O$, und *Wolframsilicate*, SiO_2, $12 WoO_3$, 4 M

(1) Ber. 1872, 801. — (2) Bull. soc. chim. [2] **36**, 547. — (3) J. 1864, 220.

$+ n' H_2O$, unterschieden werden können. Dieselben sind sehr beständig gegen Säuren, werden aber durch starke Basen (Kali, Natron u. s. w.) in Parawolframat und Kieselsäure zerlegt. Ebenso lassen sich auch bei den Borwolframaten zwei isomere Verbindungen unterscheiden, *Borduodeciwolframate*, $12 WoO_3$, B_2O_3, $4 M_2O + m H_2O$, und *Wolframborate*, B_2O_3, $9 WoO_3$, $2 M_2O + m' H_2O$. Die Borduodeciwolframate geben beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure Wolframsäurehydrat und die beständigeren Wolframborate. Alle Wolframborate geben mit überschüssigem Alkali ein Parawolframat und ein Polyborat. Die hypothetische, bis jetzt noch nicht isolirte Parawolframsäure, $12 WoO_3$, $5 H_2O + x H_2O$, scheint acht durch Basen- und zwei durch Basen- oder Säureradicale ersetzbare Hydroxylgruppen zu enthalten. Werden alle 10 Hydroxyle durch basische Radicale ersetzt, so erhält man die Parawolframate; werden zwei davon durch Säureradicale ersetzt, so erhält man die genannten complexen Mineralsäuren. Weiteren Aufschlufs über die Constitution derselben und ihrer Salze hofft Er durch ein genaues Studium des thermochemischen Verhaltens zu erzielen. Er vergleicht dieselben mit den Estern der Fettsäurereihe und den Verbindungen der aromatischen Reihe und nimmt wie bei den letzteren auch bei den Wolframsilicaten und Wolframboraten eine ringförmig geschlossene Verkettung an. — In einer späteren Mittheilung spricht Er (1) die Ansicht aus, dafs die *colloïdale Wolframsäure* Graham's (2), welche eine verhältnifsmäfsig grofse Beständigkeit besitzt, vielleicht die noch unbekannte *Parawolframsäure*, $12 WoO_3$, $5 H_2O$ sei. Wird die erstere auf 200° erhitzt, so hält sie noch 2,42 Proc. Wasser zurück, was der Formel $12 WoO_3$, $4 H_2O$ oder einem Submultiplum derselben entspricht. Die von der Parawolframsäure sich ableitenden complexen Verbindungen (Silicoduodeciwolframate, Borwolframate) scheinen *ein* weniger fest gebundenes Wassermolekül zu enthalten. Es ist daher nicht erstaunlich, wenn ein gleiches auch

(1) Bull. soc. chim. [2] **36**, 643. — (2) JB. f. 1864, 178.

bei der Parawolframsäure, falls sie isolirt werden könnte, der Fall wäre.

D. Klein (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Borwolframsäure und ihre Salze* vervollständigt. Die freie Säure $9\,WoO_3$, B_2O_3, $2\,H_2O + 18\,H_2O$ erhält man am besten durch Zersetzen des Baryumsalzes mit titrirter Schwefelsäure. Sie bildet gelbe sehr glänzende quadratische Oktaëder, welche in weniger als dem 9. Theil ihres Gewichts Wasser und ebenso leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das spec. Gew. der Lösung liegt etwas unter 3. Gegen Peptone und Alkaloïde verhält sie sich wie die Phosphorwolframsäure. Sehr verdünnte Chininlösungen werden durch dieselbe gefällt und man kann sie benutzen, um Spuren dieser Alkaloïde abzuscheiden. Von ihren Salzen lassen sich solche mit 1 und 2 Aeq. Basis erhalten. Das *Baryumsalz*, $9\,WoO_3$, B_2O_3, $2\,BaO + 16\,H_2O$ (3), bildet quadratische Oktaëder, leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem Wasser. Das spec. Gew. der heifsen und gesättigten Lösung liegt oberhalb 2; *Natriumsalze: ein monobasisches Salz*, $9\,WoO_3$, B_2O_3, Na_2O, $H_2O + 22\,H_2O$, erhält man, indem man einen grofsen Ueberschufs von Salzsäure zu der syrupförmigen Lösung, welche bei der Behandlung des neutralen Natriumwolframats, WoO_4Na_2, mit Borsäurehydrat, BO_3H_3, resultirt, hinzufügt, zur Trockene verdampft und diese Operation zwei oder dreimal wiederholt und schliefslich die bis zur Ausscheidung von Chlornatriumkrystallen durch Abdampfen concentrirte und filtrirte Lösung im Vacuum krystallisiren läfst. Es löst sich ungefähr in dem 4. Theil seines Gewichtes Wasser auf, die gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. von ungefähr 2,6. Das *dibasische Salz*, $9\,WoO_3$, B_2O_3, $2\,Na_2O + 11\,H_2O$, wird durch doppelte Zersetzung aus dem Baryumsalz erhalten. Es zeigt orthorhombische, in weniger als dem dritten Theil ihres Gewichtes Wasser lösliche Oktaëder. Spec. Gew. der gesättigten Lösung bei 15°

(1) Compt. rend. **93**, 492; Bull. soc. chim. [2] **36**, 205. — (2) JB. f. 1880, 349. — (3) In Bull. soc. chim. [2] **35**, 492 ist der Krystallwassergehalt zu 20 Mol. H_2O angegeben.

= 2,4. Das *Kaliumsalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2K_2O + 13H_2O$, läfst sich entweder aus dem Baryumsalz durch doppelte Zersetzung, oder durch Einwirkung von Borsäure auf das Kaliumparawolframat erhalten. Nadelförmige Prismen mit stark gestreiften Flächen. Das *Ammoniumsalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2(NH_4)_2O + 18H_2O$, wird auch aus dem Baryumsalz dargestellt. Es krystallisirt in Oktaëdern, welche aufserordentlich rasch verwittern und in Staub zerfallen. Das Trocknen oder selbst die vollständige Entfernung der Mutterlauge ist daher unmöglich. Das *Magnesiumsalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2MgO + 22H_2O$, krystallisirt ziemlich gut aus fast syrupförmiger und sehr dichter (spec. Gewicht der Lösung = 2,77) Mutterlauge. Das *Aluminiumsalz*, $(9WoO_3, B_2O_3)_3$, $2Al_2O_3 + 70H_2O$, bildet eine krystallinische, von der Mutterlauge nicht zu trennende Masse. Das *Chromoxydsalz*, $(9WoO_3, B_2O_3)_3$, $2Cr_2O_3 + 70H_2O$, krystallisirt aus beinahe syrupförmiger Mutterlauge vom spec. Gew. 2,8 in kleinen nadelförmigen Krystallen. *Mangansalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2MnO + 17H_2O$. Prächtige, glänzende, rosenrothe Krystalle, welche sich an der Luft trüben und so rasch verändern, dafs eine Messung unmöglich ist. Sehr löslich in Wasser. Spec. Gew. der gesättigten Lösung bei 15° = 3,15. *Cadmiumsalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2CdO$ $18H_2O$. Seine gesättigte Lösung besitzt das grofse spec. Gewicht von 3,28 bis 3,30. Dampft man die Lösung etwas ab, so scheidet sich eine Krystallmasse aus, welche in einem Trichter von der Mutterlauge getrennt werden kann. Die Krystalle schmelzen bei 75° in ihrem Krystallwasser und geben dann eine Lösung von 3,6 spec. Gewicht. Im Vacuum krystallisirt es in prächtigen anscheinend orthorhombischen Krystallen, welche ohne zerfliefslich zu sein an der Luft feucht werden. Es ist aufserordentlich leicht löslich in Wasser. 100 Thle. Salz lösen sich in weniger als 8 Thln. Wasser von 19° (1). *Nickelsalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2NiO + 18H_2O$, krystallisirt leicht und ist fast eben so löslich wie das Cadmiumsalz. Spec. Gewicht der gesättigten Lösung = 3,29. Das *Kobaltsalz*, $9WoO_3$, B_2O_3, $2CoO + 18H_2O$,

(1) Vgl. auch Bull. soc. chim. [2] 35, 492.

zeigt grofse Aehnlichkeit mit den beiden vorhergehenden Salzen. Spec. Gewicht der gesättigten Lösung = 3,32. Dieselbe ist aufserordentlich tief gefärbt, so dafs schon in dünner Schicht das Licht nicht mehr hindurchzugehen vermag. *Uransalz*, $(9 WoO_3, B_2O_3)_2$, $(U_2O_3)_3$, $H_2O + 30 H_2O$, krystallinische, sehr fest an den Gefäfswänden haftende Krusten, beim Verdampfen im Vacuum zu erhalten. Spec. Gewicht der gesättigten Lösung = 3,15. *Kupfersalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 CuO + 18 H_2O$. Schöne hellblaue Krystalle, welche bei 165° unter Entwässerung weifs werden. Sehr leicht löslich in Wasser. Spec. Gewicht der Lösung = 2,8 bis 2,9. *Zinksalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 ZnO + 2 H_2O$. Krystallisirt aus fast syrupförmiger Mutterlauge von 3,10 spec. Gewicht in verwirrten Nadeln. *Bleisalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 PbO + 11 H_2O$. Krystallkrusten, in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich. Wird durch Neutralisiren der freien Säure mit Bleicarbonat gewonnen. *Thalliumsalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 TlO + 5 H_2O$; krystallinische Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. *Silbersalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 Ag_2O + 14 H_2O$; krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. *Cersalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 CeO + 19 H_2O$, röthliche, ziemlich lösliche Oktaëder. *Quecksilberoxydulsalz*, $9 WoO_3$, B_2O_3, $2 Hg_2O$; hellgelber Niederschlag, welcher beim Fällen sämmtlicher löslicher Borowolframate mit salpeters. Quecksilberoxydul entsteht.

Ueber die *Natriumsalze der Borwolframsäure* liegen von Demselben (1) noch folgende Mittheilungen vor. Löst man 1 Thl. neutrales wolframs. Natron und 1½ Thle. krystallisirte Borsäure in siedendem Wasser auf, so scheiden sich nach dem Erkalten Polyborate des Natriums ab, während eine syrupförmige, etwas violett gefärbte, sehr schwere Mutterlauge hinterbleibt, welche nach weiterer Concentration in der Wärme Krystalle abscheidet, die jedoch nicht vollständig von der Mutterlauge zu trennen sind. Beim Verdampfen im Vacuum erhält man eine weifse harzähnliche Masse, die sich nicht mehr filtriren läfst, auf Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Salzsäure in der

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 12, 495.

ilte aber ein krystallinisches Pulver abscheidet, das in Wasser löst und auf's Neue im Vacuum verdampft eine reichliche rystallisation prächtiger sechsseitiger Prismen giebt, die durch mkrystallisiren gereinigt werden können und welche in ihrer isammensetzung am besten dem *Natriumsalz einer Borduo-ciwolframsäure*, $12\,WoO_3$, B_2O_3, $2\,Na_2O + 23\,H_2O$, oder wenn ich weniger wahrscheinlich dem *Natriumsalz einer Borquin-ciwolframsäure*, $15\,WoO_3$, B_2O_3, $2\,Na_2O + 29\,H_2O$, entrechen. Wird die Mutterlauge dieses Salzes, oder wird ein orduodeciwolframat überhaupt mit einem grofsen Ueberschufs on Salzsäure zur Trockene verdampft, so scheidet sich etwas Volframsäurehydrat aus, welches beim Behandeln mit Wasser igelöst bleibt, während sich das Natriumsalz der gewöhnlichen orwolframsäure $9\,WoO_3$, B_2O_3, Na_2O, $H_2O + 22\,H_2O$ löst id sich beim Verdunsten in Oktaëdern ausscheidet. Das *atriumsalz der Bordeciwolframsäure* giebt beim Behandeln mit alzsäure in der gleichen Weise andere Salze. Nachdem man ie beim Wiederaufnehmen in Wasser ungelöst bleibende Wolamsäure getrennt hat, werden beim Verdampfen im Vacuum ischeinend schief rhombische Blättchen, welche der Formel WoO_3, B_2O_3, $2\,Na_2O + 11\,H_2O$ entsprechen, und grofse, noch cht analysirte Krystalle erhalten. Er berichtigt ferner Seine (1) üheren Angaben über das *bordeciwolframs. Baryum*, das wahrheinlich als ein Kalium-Baryumdoppelsalz der Borduodeciolframsäure angesehen werden mufs. Schliefslich stellt Er ntersuchungen über die durch Einwirkung von Wolframsäure if molybdänsaure Salze entstehenden complexen Mineralsäuren Aussicht.

D. Klein (2) theilt Untersuchungen des verstorbenen R. Learme über *Titanwolframsäuren* mit. Danach existiren zwei ganz estimmte, den Silicowolframsäuren entsprechende und auch auf ialoge Weise darstellbare Verbindungsreihen der Titansäure it der Wolframsäure : die *Titanduodeciwolframate* und die *itandeciwolframate*. Die diesen Salzen zu Grunde liegenden

(1) JB. f. 1880, 351. — (2) Bull. soc. chim. [2] 36, 17.

freien Säuren sind vierbasisch; ihre Formeln lassen sich daher schreiben : $12 WoO_3$, TiO_2, $4 H_2O + n H_2O$ und $10 WoO_3$, TiO_2, $4 H_2O + m H_2O$. Dieselben lassen sich durch Zersetzen ihrer unlöslichen Quecksilberoxydulsalze durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff unter Vermeidung eines Ueberschusses von letzterem erhalten.

Cl. Zimmermann (1) hat einige schön krystallisirte *Uranate der Alkalien* dargestellt, welche in ihrer Zusammensetzung (U = 240) den Dichromaten entsprechen. 10 g nach Peligot's Methode (2) gereinigtes Uranylnitrat werden durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Uranylchlorid übergeführt, mit 4 g Chlorkalium und 16 g Salmiak gemengt und zur Trockene verdampft. Nach Verflüchtigung des Salmiaks durch Erhitzen wird der Rückstand zuerst gelinde, dann so stark geglüht, daſs das Salzgemenge unter lebhaftem Verdampfen von Chlorkalium schmilzt. Die nach dem Erkalten dunkelbraun gefärbte Schmelze setzt nach dem Behandeln mit Wasser ein schweres, prächtig glänzendes Pulver ab, ein Zwischenproduct zwischen den ursprünglichen Salzen und den krystallisirten Uranaten. Wird die Masse unter stetem Umrühren über dem Gebläse weiter geschmolzen, so wird die Farbe der Schmelze beim Erkalten immer heller, bis sie endlich in ein feuriges Orangegelb übergeht und sich dann nicht weiter verändert. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt dann das *Kaliumuranat* als orangegelbes glänzendes Pulver von der Zusammensetzung $U_2O_7K_2$ zurück. In derselben Weise lassen sich auch *Natriumuranat*, $U_2O_7Na_2$, und *Lithiumuranat*, UO_4Li_2, erhalten. Während somit Kalium und Natrium mit Uransäure nur Diuranate bilden, ist das auf die gleiche Weise erhaltene Lithiumuranat ein normales, den neutralen Chromaten, Molybdaten und Wolframaten entsprechendes Salz und zwar, was besonders hervorzuheben ist, das einzige bis jetzt bekannte normale Uranat. Alle drei Uranate sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, selbst verdünnter Essigsäure, sie färben

(1) Ber. 1881, 440. — (2) Ann. Chem. Pharm. **43**, 255.

sich beim Erhitzen dunkelblutroth, ähnlich den Chromaten, und nehmen beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Sie werden selbst bei Weifsgluth nur wenig zersetzt, sie krystallisiren nach Haushofer im rhombischen System und sind isomorph. Das Lithiumuranat unterscheidet sich von den beiden andern hauptsächlich dadurch, dafs es langsam durch heifses Wasser zersetzt wird.

E. Amagat (1) hat durch erneute Versuche gezeigt, dafs *Quecksilber und trockener Sauerstoff* bei gewöhnlicher Temperatur auch unter hohen Drucken ohne jegliche Einwirkung auf einander sind.

Dagegen hat Berthelot (2) Seine (3) Beobachtungen über die langsame aber continuirliche *Oxydirbarkeit des Quecksilbers* an der Luft ausführlicher mitgetheilt.

F. Ruyssen und E. Varenne (4) haben im Anschlufs an Ihre Untersuchungen über die Löslichkeit des Chlorsilbers (5) auch die *Löslichkeit des Quecksilberchlorürs* in Salzsäure bestimmt. Sie constatiren zunächst einen wesentlichen Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Salze besteht. Der Löslichkeitscoëfficient des Chlorsilbers ist unabhängig von der Zeit, der des Quecksilberchlorürs dagegen nicht. Im Allgemeinen nimmt die ohne Berücksichtigung der Zeit beobachtete Löslichkeit mit der Vermehrung der zu fällenden Quecksilberoxydulsalzlösung ab. Läfst man jedoch die Zeit auch mitwirken, so wächst die Löslichkeit sehr beträchtlich. Eine verhältnifsmäfsig geringe Quantität Salzsäure von 25 ccm genügt, um, je nach der Temperatur und Concentration der Salzlösung, nach zwei, drei, vier Tagen dieselbe Menge von Quecksilberchlorür aufzulösen, für welche zur sofortigen Lösung 250 ccm der gleich starken Salzsäure erforderlich gewesen wären. Diese Löslichkeitszunahme erfolgt zuerst äufserst langsam, bis ein Moment eintritt, von welchem an dieselbe mit grofser Ge-

(1) Compt. rend. **93**, 308; vgl. JB. f. 1880, 238. — (2) Ann. chim. phys. [5] **23**, 110; Bull. soc. chim. [2] **35**, 487. — (3) JB. f. 1880, 356. — (4) Compt. rend. **92**, 1161. — (5) Dieser Bericht S. 301.

schwindigkeit erfolgt. Sie haben z. B. beobachtet, dafs 50 ccm Salzsäure, welche in 7 Tagen nur 6 ccm einer Quecksilberoxydullösung mit grofser Mühe lösen konnten, in der letzten Stunde des 7. Tages aufserordentlich rasch noch weitere 46 ccm aufzulösen vermochten. Diese Erscheinung findet ohne Rücksicht auf die angewandten Säuremengen statt; ein Unterschied besteht nur in der mehr oder weniger grofsen Schnelligkeit, mit welcher diese „Periode der beschleunigten Löslichkeit" eintritt. Im Allgemeinen zeigt sie sich um so eher, je verdünnter die angewandte Säure ist. Setzt man eine Silberlösung zu der Quecksilberlösung, so begünstigt die Bildung von Chlorsilber die Löslichkeit des Quecksilberchlorürs. Schliefslich machen Sie noch auf ein auffallendes Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen eine Mischung der kalt gesättigten Lösungen der beiden Chlorüre in Salzsäure aufmerksam. Man erhält nämlich in diesem Falle beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht ein schwarzes Sulfür, wie wenn jede der beiden Lösungen für sich allein gefällt würde, sondern einen hellgelben bis orangerothen Niederschlag, über dessen Zusammensetzung und Eigenschaften Sie später Mittheilnng machen wollen.

C. A. Cameron und E. W. Davy (1) machen Angaben über Darstellung und Eigenschaften einer Reihe bis jetzt noch nicht beschriebener (2) *Selenverbindungen des Quecksilbers. Quecksilberoxydselenat*, $HgSeO_4$, wird durch Erhitzen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit Selensäure, bis eine weifse Verbindung entstanden ist, Filtriren und Verdampfen bis zur Trockene oder durch Erhitzen einer Mischung von Quecksilberacetat mit überschüssiger Selensäure dargestellt. Weifses Salz, das in Selensäure löslich ist und aus dieser Lösung in kleinen Krystallen erhalten werden kann. Auch in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure löst es sich, von Wasser wird es aber unter Bildung eines *basischen Salzes*, $HgSeO_4$, 2 HgO, zerlegt. Dieses letztere kann auch durch Fällen von Quecksilberacetat mit einem löslichen Selenat oder Selensäure erhalten werden. Schönes rothes Salz,

(1) Chem. News 44, 63. — (2) Vgl. Köhler, JB. f. 1853, 379.

sehr schwer löslich in Wasser (1 Thl. Salz in 10330 Thln. H_2O). Ein saures Quecksilberselenat scheint nicht zu existiren. *Quecksilberoxydulselenat*, Hg_2SeO_4, fällt als grauweifses, sehr lichtempfindliches Pulver beim Versetzen von Mercuronitrat mit Selensäure oder einem alkalischen Selenat nieder. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure; beim Kochen mit Salpetersäure geht es in selens. Quecksilberoxyd über. *Dimercurammoniumselenat*, $(NHg_2)_2SeO_4 + 2H_2O$, bildet sich, wenn das frisch bereitete und noch feuchte basische Mercuriselenat in starkem Ammoniak gelöst und wird durch Zusatz von viel Wasser als weifser Niederschlag ausgefällt. Es schwärzt sich am Licht und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff, Ammoniak und Wasserdämpfen und Hinterlassung von basischem Mercuriselenat. Bei dem Studium der Einwirkung von *Selensäure auf metallisches Quecksilber* gelangten Sie zu folgendem Resultat. Wird überschüssiges Quecksilber mit Selensäure erhitzt, so bildet sich Wasser und selenigs. Quecksilberoxyd, $Hg + H_2SeO_4 = HgSeO_3 + H_2O$. Bei überschüssiger Selensäure wird dagegen das zuerst entstehende Selenit zersetzt und ein Selenat gebildet. Es ist Ihnen ferner gelungen, eine Anzahl *einfacher und Doppel-Selenocyanide* darzustellen. *Mercuriselenocyanid*, $Hg(SeCN)_2$, läfst sich leicht durch Zusatz von Kaliumselenocyanid zu Quecksilberacetat als weifse verfilzte Masse darstellen, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in alkalischen Cyaniden, Sulfo- und Selenocyaniden, mit welchen allen es Doppelsalze bildet, löst. Es dunkelt am Licht und zersetzt sich, wenn stark erhitzt, wie das Rhodanquecksilber, unter Hinterlassung einer voluminösen aufgeblähten Masse. In einer heifsen Lösung von Quecksilberchlorid ist es gleichfalls löslich und beim Erkalten scheiden sich schöne federförmige Krystalle des schon von Crookes (1) beschriebenen Doppelsalzes von Quecksilberselenocyanid mit Quecksilberchlorid aus. *Mercuroselenocyanid*, $Hg_2(SeCN)_2$, wird durch Fällen von Mercuronitrat mit Selencyankalium als olivengrüner

(1) JB f. 1851, 379.

Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen unter geringerem Aufblähen verbrennt. *Selencyanammonium*, $NH_4(SeCN)$, läfst sich am leichtesten durch Digeriren einer Mischung von Selencyankalium und Ammoniumsulfat in Alkohol erhalten. Es gleicht der analogen Schwefelverbindung sehr, zersetzt sich aber sehr leicht. Beim Auflösen in Wasser findet starke Temperaturerniedrigung statt. Ein Doppelsalz von *Kaliumselenocyanid mit Quecksilbercyanid*, $KSeCN + Hg(CN)_2$, wird erhalten, wenn zu einer wässerigen oder besser alkoholischen Lösung von Selencyankalium eine concentrirte wässerige Lösung von Quecksilbercyanid hinzugesetzt wird. Sofort bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop in langen feinen Prismen erscheint und nach dem Trocknen ein weifses seideglänzendes Aussehen besitzt. In kaltem Wasser und Alkohol ist es wenig, in Aether spurenweise löslich, die Löslichkeit nimmt aber bei den beiden ersten Lösungsmitteln beim Erhitzen sehr beträchtlich zu. *Kaliumselenocyanid-Quecksilbersulfocyanid*, $KSeCN + Hg(SCN)_2$, entsteht beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Selencyankalium mit Rhodanquecksilber. Aus der von einem schwarzen Niederschlag (Schwefelquecksilber!) abfiltrirten heifsen Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose lange prismatische Krystalle des obigen Doppelsalzes aus. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es der vorigen Verbindung, nur wird es von siedendem Aether in etwas gröfserer Menge aufgenommen. *Kaliumquecksilberselenocyanid*, $KSeCN + Hg(SeCN)_2$, bildet sich in analoger Weise beim Auflösen von Quecksilberselenocyanid in einer Lösung von Selencyankalium und scheidet sich aus der heifsen Lösung in langen prismatischen sechsseitigen Krystallen aus; es ist leicht löslich in Wasser, spärlich dagegen in kaltem Alkohol. *Kaliumselenocyanid-Quecksilberjodid*, $KSeCN + HgJ_2$, wird durch Auflösen von Quecksilberjodid in einer alkoholischen Lösung von Selencyankalium dargestellt. War die Lösung nicht zu verdünnt, so scheiden sich farblose, perlmutterglänzende Krystalle des Doppelsalzes aus. Aus wässeriger Lösung krystallisirt es in dünnen Tafeln, wenig löslich in kaltem, leicht in heifsem

Wasser oder Alkohol. Von Salzsäure wird es unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt. *Kaliumselenocyanid-Quecksilberchlorid*, KSeCN + $HgCl_2$. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Selencyankalium bildet sich ein weifser Niederschlag, der sich jedoch wieder löst, bis bei einem gewissen Punkte ein bleibendes, farbloses, krystallinisches Salz erhalten wird. Wird jetzt mit dem Zusatz des Quecksilberchlorids fortgefahren, so bildet sich eine neue Verbindung von hellgelber Farbe. *Kaliumselenocyanid-Quecksilberbromid*, KSeCN + $HgBr_2$, läfst sich in ganz ähnlicher Weise erhalten. Lange liche prismatische glänzende Krystalle, welche wie die anderen Doppelsalze in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Hitze aber leichter löslich sind.

F. W. Clarke und D. Stern (1) haben einige *Chromate des Quecksilbers* näher untersucht. Das schon von Darby (2), Richmond und Abel (3) dargestellte *Ammoniumchromat-Quecksilberchlorid* $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$ wird leicht beim Krystallisiren der gemischten Lösungen der beiden Salze in grofsen glänzenden Nadeln erhalten. Sie fanden das Salz wasserfrei, während Richmond und Abel 1 Mol. H_2O darin annahmen. Eben so wenig gelang es Ihnen, eine von Richmond und Abel aus der Mutterlauge dieses Salzes erhaltene neue Verbindung, $3(NH_4)_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$ zu erhalten, dagegen erhielten sie auf Zusatz von Ammoniak zu dieser Mutterlauge zunächst einen schweren schmutzig gelben Niederschlag, welcher sich im Ueberschufs des Ammoniaks löste. Die so erhaltene Lösung setzte dunkle nelkenbraune körnige Krystalle ab, welche in kaltem Wasser ungelöst blieben, durch heifses Wasser aber unter Abscheidung von basischem Quecksilberchromat zersetzt wurden. Eine vollständige Analyse war nicht möglich, doch sind sie der Meinung, dafs hier ein Doppelsalz eines Ammoniumchromats mit dem Chromat einer Mercurammoniumbase vorliege. Auf Zusatz von Kalilauge zu dem Salz $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$

(1) Am. Chem. J. 3, 351. — (2) Ann. Chem. Pharm. 65, 204. — (3) Ebendas. 76, 252.

wird ein gelber Niederschlag eines *basischen Quecksilbe* *mats* gefällt, das aus heifsen Lösungen eine wechselnde kalter Lösung aber stets eine der Formel 7 HgO, 2 CrO sprechende Zusammensetzung besitzt und somit mit einem das schon früher von Geuther (1) auf anderem Wege ten wurde, übereinstimmt. Auf Zusatz einer Boraxlösun der Verbindung $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$ entsteht gleichfall gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung gut mit der mel 4 HgO, CrO_3 harmonirt. Wendet man statt Borax Nat phosphat zur Fällung an, so wird noch ein drittes basi Quecksilberchromat gefällt, das wahrscheinlich die F 6 HgO, CrO_3 besitzt.

V. Merz und W. Weith (2) haben zur Entscheidun Frage, ob die *Amalgame* beim Erhitzen auf gleiche Tem turen ihr Quecksilber continuirlich oder in bestimmten A fungen verlieren, ob sie nur den mechanischen Mischungen, den wirklichen chemischen Verbindungen zugezählt w müssen (3), ausgedehntere Versuche angestellt, indem Sie in besonderen Apparate die verschiedenartigsten Amalgame einem durchschnittlichen Quecksilbergehalt von 60 bis 80 im Schwefeldampf, Quecksilberdampf und Diphenylamin vor Luft geschützt in einem indifferenten Gasstrom erhi Die Resultate sind folgende: die Amalgame des Goldes, Si Kupfers, Wismuths, Bleis, Zinns, Zinks, Cadmiums verlier Quecksilber ganz oder bis auf sehr geringe Reste schon be noch unter der Siedetemperatur des Quecksilbers. Berücl tigt man jedoch, dafs beim Abpressen sogenannter Quecks lösungen Amalgame von bestimmter Zusammensetzung zu bleiben, so hat die Annahme, dafs sie molekulare Verbind nach festen Verhältnissen sind, viel Wahrscheinliches. Am sten tritt die chemische Art der Bindung bei den Amalg des Kaliums und Natriums hervor; sie verlieren selbst Siedepunkt des Schwefels und in einem Gasstrom ihr Q silber äufserst langsam, wie folgende Bestimmungen bewei

(1) JB. f. 1858, 202. — (2) Ber. 1881, 1438. — (3) Vgl. de Souz f. 1875, 224; f. 1876, 281; Berthelot, JB. f. 1879, 303.

Name des Amalgams	Erhitzen im Schwefeldampf		Erhitzen im Quecksilberdampf		Erhitzen im Diphenyldampf	
	Zeit des Erhitzens in Stund.	Proc. Hg	Zeit des Erhitzens in Stund.	Proc. Hg	Zeit des Erhitzens in Stund.	Proc. Hg
Goldamalgam	20 44 60	1,07 0,40 0,33	24 75 114 134	2,63 1,75 1,48 1,43	24 48 75	7,86 5,80 4,50
Silberamalgam	21 72 100	2,3 1,26 1,24	24 50 70 95	6,45 3,89 2,79 2,37	50 78	5,4 4,4
Kupferamalgam	8	0	24	0	22	0,66
Bleiamalgam	7 12	Spuren 0	15	0	70	kaum noch Spuren
Zinnamalgam	6	0	15	0	92	ebenso
Wismuth-amalgam	6	0	19	0	45	0
Zinkamalgam	10 bis 15	0	60	Spuren	45	2
Cadmium-amalgam *)		0		0	75	0,85
Natrium-amalgam	2 5,5 7 9 10 12,5 15 18 25	87,7 80,2 79,2 79,2 77,3 76,9 68,9 67,2 64,6	5 10 34	89,0 85,7 78,1		
Kaliumamalgam	0,5 1,0 2,5	82,7 80,6 69,1	5 10 15	92,9 90,4 88,1		

*) Im Luftbad bei 250 bis 270° wurden nach 75 Stunden noch 3,5 Proc. Hg gefunden. Cadmium ist im Schwefeldampf nicht unerheblich flüchtig.

Bezüglich des Schmelzpunkts der Amalgame der Alkalimetalle machen Sie darauf aufmerksam, dafs derselbe mit dem Gehalt an Alkalimetall zunächst rasch wächst, dann umspringt und von da an sich langsam vermindert.

E. Ramann (1) hat das von Cailletet (2) und Casamajor (3) erhaltene *Eisenamalgam* näher untersucht. Man bringt zur Darstellung am besten pulverförmiges Eisen mit Natriumamalgam, das von Wasser bedeckt ist, zusammen. Es findet lebhafte Wasserstoffentwickelung statt und das Eisen wird in erheblichen Mengen vom Quecksilber aufgenommen. Bei Anwendung von trockenem Natriumamalgam findet dagegen eine Einwirkung nicht statt. Das Amalgam zersetzt sich beim Stehen zuerst rasch, dann langsamer, unter Abscheidung von pulverförmigem Eisen. Erschütterungen, Umrühren, Schütteln beschleunigen diese Abscheidung sehr. Prefst man das überschüssige Quecksilber von dem Amalgam durch vorsichtiges Drücken mit der Hand ab, so bleibt eine krystallinische metallglänzende Masse mit einen Eisengehalt von 15,54 und 15,66 Proc. (Hg_3Fe_2). Bei starkem Druck scheidet sich auch Eisen pulverförmig ab, das Amalgam wird daher eisenreicher (gefunden wurden in einem solchen Fall 16,16 und 19,39 Proc. Fe).

J. P. Cooke (4) macht auf die nicht unbeträchtliche *Löslichkeit des Chlorsilbers* in heifsem Wasser aufmerksam. Nach Seinen Bestimmungen lösen 1000 ccm kochenden Wassers ungefähr 2 mg AgCl. In silbernitrathaltigem Wasser ist es dagegen bei weitem weniger, in Wasser, welches 0,1 g $AgNO_3$ im Liter enthält so gut wie gar nicht löslich. Auch ein Zusatz von Salzsäure verringert die Löslichkeit um die Hälfte. Aus dieser Löslichkeit in reinem Wasser und der geringeren in silbernitrat- und salzsäurehaltigem Wasser erklärt sich die schon von Stas beobachtete Fällung von Chlorsilber aus seinen Lösungen in heifsem Wasser sowohl durch Silbernitrat, als auch durch Salzsäure. Läfst man die heifse Lösung von Chlorsilber sehr langsam erkalten, so scheidet es sich in mikroskopischen Würfeln aus. Er hat auch die Löslichkeit des *Bromsilbers* in Wasser ermittelt. Dieselbe ist jedoch so gering, dafs eine genauere Bestimmung auf Schwierigkeiten stöfst. Es empfiehlt sich daher,

(1) Ber. 1881, 1433. — (2) JB. f. 1857, 249. — (3) JB. f. 1876, 281. — (4) Sill. Am. J. [3] **21**, 220; Chem. News **44**, 234.

bei sehr genauen analytischen Bestimmungen Silber wo möglich in der Form von Bromsilber zu bestimmen und Er hält auch aus diesem Grunde die auf die Analyse des Antimonchlorürs gegründete *Atomgewichtsbestimmung des Antimons*, abgesehen von der schon früher (1) hervorgehobenen leichten Bildung eines Oxychlorids, für weniger zuverlässig, als die auf die Analyse des Antimonbromürs und -sulfürs basirte.

F. Ruyssen und E. Varenne (2) haben die *Löslichkeit des Chlorsilbers* in Salzsäure bei Gegenwart von Wasser oder wenig löslichen Metallchloriden bestimmt. Ihre Versuche ergaben folgende allgemeinen Resultate. Bei wachsenden Volumen einer Silberlösung bleibt die Löslichkeit des Chlorsilbers nahezu constant. Wird eine und dieselbe Quantität Silbersalz in einer 2-, 3-, 4-, 8 mal gröfseren Wassermenge aufgelöst, so zeigt sich in der Löslichkeit fast kein Unterschied, sie hat nur eine schwache Neigung, sich mit wachsendem Silberzusatz zu vermindern. Wird dagegen eine Silbersalzmenge in dem gleichen Verhältnifs (2, 3, 4, 8) vermehrt, ohne dafs das Wasservolumen sich ändert, so nimmt die Löslichkeit zu. Die Gegenwart von fremden Metallen scheint die Löslichkeit zu begünstigen. Der Löslichkeitscoëfficient des Chlorsilbers in Salzsäure ist daher kein constanter, sondern verändert sich, je nachdem die ursprüngliche Silberlösung verdünnter oder concentrirter angewendet wird. Dieses Verhalten scheint ein ganz allgemeines zu sein. Sie konnten diefs z. B. auch bei *Quecksilberchlorür* nachweisen. Eine Vermehrung der Concentration der Quecksilberoxydulsalzlösung auf das 3fache hatte eine Vermehrung der Löslichkeit um das 4,1fache zur Folge. Das *Chlorblei* zeigte bei einer Erhöhung der Concentration der Bleilösung um das 18fache eine Löslichkeitsvermehrung um $^{31}/_{20}$. Die Löslichkeit der zusammen ausgefällten Menge von Blei- und Silbersalz war um $^{1}/_{5}$ gröfser, als wenn jedes der beiden Chlorüre allein ausgefällt worden wäre. Sie haben noch die Löslichkeit des Chlorsilbers für ver-

(1) JB. f. 1880, 384 und dieser JB. S. 286. — (2) Compt. rend. **92**, 524, 1459; Bull. soc. chim. [2] **36**, 5.

schiedene Concentrationsgrade der Silbernitratlösung von 0,44 bis 128 Thl. $AgNO_3$ in 1000 Thl. Lösung bestimmt, und dadurch auf's Neue nachgewiesen, dafs die Löslichkeit des Chlorürs wächst mit der Concentration des Salzes, aus welchem es entsteht. Diese Löslichkeitszunahme ist jedoch keine regelmäfsige und steht auch in keiner mathematischen Beziehung zu der durch die Silberlösung der Mischung zugeführten Wassermenge. Die variable Löslichkeit ist aber nicht blofs eine Function des zu lösenden Salzes, sie ist auch eine der lösenden Säure. Nach Ihren Versuchen nimmt die Löslichkeit ab, in dem Mafse als die Säure verdünnter wird und zwar viel rascher und weniger unregelmäfsig als in dem vorhergehenden Fall. Die Unlöslichkeit scheint sich ziemlich annähernd zu verdreifachen, wenn der Gehalt der Säure sich auf die Hälfte verringert. Um sich daher vor Irrthümern bei der *Analyse,* welche die Löslichkeit des *Chlorsilbers* verursachen kann, zu wahren, kommt es viel weniger auf die Verdünnung des Silbersalzes als auf die Verdünnung der Salzsäure an.

G. F. Rodwell (1) hat Seine früheren (2) Beobachtungen über die Einwirkung der Wärme auf *Chlor-, Brom- und Jodsilber, sowie auf Gemische dieser drei Halogenverbindungen des Silbers* auf Grund der neueren Schmelzpunktsbestimmungen dieser Haloïdsalze durch Carnelley (3) umgerechnet und die Resultate tabellarisch zusammengestellt. Als wichtigste Ergebnisse mögen hier folgende erwähnt werden. Während sich Brom- und Chlorsilber von ihrem Schmelzpunkt an bis zu — 60° zusammenziehen und bei dieser Temperatur das Maximum ihrer Dichtigkeit erreichen, zeigt das Jodsilber nur bis 142° eine Volumenabnahme, bei welcher Temperatur es das Maximum der Dichtigkeit erreicht, von da an dehnt es sich aber plötzlich zu einem gröfseren Volumen aus, als es bei seinem Schmelzpunkt besessen hat, und diese Ausdehnung nimmt zu in dem Mafse, als sich die Temperatur vermindert. Für Gemenge von Chlor-, Brom- und Jodsilber tritt die gröfste Schmelzpunktser-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 291. — (2) JB. f. 1876, 75. — (3) JB. f. 1876, 31.

niedrigung ein bei einem Verhältniſs von 1 AgCl : 1 AgBr : 2 AgJ. Dieses Gemenge schmilzt bei 326°, also 101° niedriger als der am niedrigsten schmelzende Bestandtheil, das Bromsilber, für sich allein. Beim Erwärmen von — 60 bis 125° dehnt es sich aus, indem die stärkere Expansion des Chlor- und Bromsilbers die geringere Contraction des Jodsilbers überwiegt, zwischen 125 und 133° findet aber starke Contraction statt, indem jetzt das eigenthümliche Verhalten des Jodsilbers zur Geltung kommt.

A. Ditte (1) bespricht die *Lösung des Silbers bei Gegenwart alkalischer Jodüre.* Bringt man ein Silberblech in eine Lösung von Jodkalium und läſst der Luft freien Zutritt, so sieht man nach einigen Tagen, wie das Metall sich mit einzelnen glänzenden Punkten bedeckt, welche allmählich zu Krystallen ausgebildet werden. Dieselben bestehen aus reinem Jodsilber, in welches sich nach und nach das ganze Metall verwandelt. Diese Reaction ist in vollkommener Uebereinstimmung mit thermochemischen Grundsätzen. Die geringe Bildungswärme des Silberoxyds erlaubt nicht, oder nur äuſserst langsam die directe Oxydation des Silbers. Findet sich aber das Silberoxyd in Gegenwart von Jodkalium, so wird die Sache wesentlich modificirt. Die Reaction $Ag\frac{O}{2}$ fest + KJ gelöst = KOH gelöst + AgJ fest ist eine exothermische mit einer Wärmeentwickelung von + 18,4 cal. Diese Reaction findet statt mit concentrirten wie mit verdünnten Jodkaliumlösungen. Bei einer einprocentigen Jodkaliumlösung sind die abgeschiedenen Jodsilberkrystalle mikroskopisch, da sich nur Spuren des Jodsilbers lösen und krystallinisch wieder abscheiden können. In dem Maſse als der Gehalt an Jodkalium zunimmt, werden auch die Krystalle gröſser und die Flüssigkeit enthält mehr Jodsilber gelöst, was sich durch die beim Verdünnen mit Wasser eintretende Trübung zu erkennen giebt. Die Gegenwart der Luft ist übrigens unumgänglich, bei Ausschluſs derselben findet keine Einwirkung der Jodkaliumlösung auf das Silber statt. In Folge

(1) Compt. rend. 93, 415.

dieser Oxydation des Silbers und der nachfolgenden Umwandlung in Jodür bildet sich stets eine entsprechende Menge Kalihydrat, welches Kohlensäure anzieht und sich in Carbonat verwandelt. Die Lösung reagirt daher stets alkalisch; eine weitere Rolle spielt das Carbonat nicht, da die entgegengesetzte Reaction $AgJ + K\frac{CO_3}{2} = Ag\frac{CO_3}{2} + KJ$ eine Wärmeabsorption von 21,8 cal bedingt, somit gegenüber der gröfseren Wärmeentwicklung bei der Bildung von $AgJ + K\frac{CO_3}{2}$ nicht in Betracht kommt. Ist die Jodkaliumlösung sehr concentrirt, so löst sich das Silber auf, ohne dafs die Abscheidung von Jodsilberkrystallen zu bemerken wäre. Es bildet sich dann ein *Kaliumsilberjodid*, AgJ, KJ + $^1/_2 H_2O$, das man auch durch Sättigen einer concentrirten Jodkaliumlösung mit Jodsilber und Abdampfen bis zum Krystallhäutchen in farblosen, zerfliefslichen, wenig lichtempfindlichen Krystallen erhalten kann. Durch Wasser wird dieses Doppelsalz nach den gewöhnlichen Gesetzen unter Abscheidung von Jodsilber zerlegt. Beim Erhitzen färben sich die Krystalle zuerst gelb, dann schmelzen sie zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche zu einer gelben, nach vollständigem Erkalten wieder weifs werdenden Masse erstarrt. Auch beim Schmelzen von Silber mit Jodkalium unter Zutritt der Luft wird ersteres aufgelöst. *Quecksilber* wird in gleicher Weise von Jodkaliumlösungen angegriffen. Beim *Gold* liefs sich jedoch ein analoges Verhalten nicht constatiren.

Nach A. Rémont (1) enthält der *beim Erhitzen von Platingefäfsen in einer Gasflamme sich bildende kohlige Ueberzug* nahezu die Hälfte seines Gewichtes Platin, so dafs man durch die Entfernung desselben ohne vorhergehende und nachfolgende Wägung sehr erhebliche Fehler begehen kann. Besondere Versuche haben Ihn überzeugt, dafs nicht die in der Flamme suspendirte Kohle, sondern andere Bestandtheile des Leuchtgases das Platin angreifen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 486.

F. W. Clarke und Mary E. Owens (1) haben durch *Einwirkung von cyans. Kali auf Platinchlorid* in alkoholischer Lösung einen hellröthlich gelben Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen der Lösung sich theilweise unter Abscheidung von Platin zersetzt, beim Waschen mit Alkohol und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure aber in beständigerer Form erhalten werden kann. Seine Zusammensetzung ist $K_2PtCl_5 . CNO, H_2O$. Er ist völlig unlöslich in Alkohol, aber löslich in Wasser; seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen. Durch *Einwirkung von cyans. Kali auf das grüne Magnus'sche Salz* $PtN_2H_6Cl_2$ werden ebenfalls Verbindungen von complicirter Zusammensetzung erhalten. Eine Verbindung des *Platinsulfocyanids mit Strychnin* wurde zufällig von Ihnen aufgefunden, als Sie die Platinchloridverbindung des Strychnins in Rhodankalium lösten. Die entstehende blutrothe Flüssigkeit setzt nach kurzem Kochen beim Abkühlen einen prächtig rothen krystallinischen Niederschlag $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)H_2Pt(CN)_6S_6$ ab. Ohne Zweifel werden sich auch andere Alkaloïde in Sulfocyanplatinate umwandeln lassen.

E. Pomey (2) hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das von Schützenberger (3) dargestellte *Trioxäthylphosphorplatinchlorür* (éther phosphoplatineux) $P(OC_2H_5)_3$, $PtCl_2$ eine Verbindung $P(C_2H_4Cl)_3$, $PtCl_2$ darzustellen versucht. Statt derselben erhielt Er bei dieser Reaction Chloräthyl und *Trichlorphosphorplatinchlorür*, entsprechend der Gleichung: $P(OC_2H_5)_3$, $PtCl_2 + 3PCl_5 = 3C_2H_5Cl + 3POCl_3 + PCl_3$, $PtCl_2$. Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Trioxäthylphosphorplatinchlorids entsteht ein krystallinischer rother Niederschlag von der Zusammensetzung $P(OC_2H_5)_3$, $PtCl_2$, Br_2. In ähnlicher Weise wirkt Chlor unter Bildung eines gelben Niederschlags $P(OC_2H_5)_3$, $PtCl_2,Cl_2$. Beide Verbindungen werden sehr leicht durch Feuchtigkeit zersetzt. Bei der Einwirkung von Bromwasser, bis keine Absorption mehr stattfindet, bildet

(1) Am. Chem. J. 3, 350. — (2) Compt. rend. 92, 794; Bull. soc. chim. [2] 35, 420. — (3) JB. f. 1870, 384.

sich eine dunkelgelbe, in Alkohol lösliche und krystallisirbare Verbindung $[P(OC_2H_5)_3]_2$, $PtCl_2$, Br_2.

Th. Wilm (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Platinmetalle* fortgesetzt. Die Resultate derselben lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Die durch Eisen, Zink, Wasserstoff oder ameisens. Natrium gefällten Platinmetalle, besonders *Palladium* und *Rhodium*, lösen sich in Salzsäure bei Gegenwart von Luft. Bei dieser oxydirenden und lösenden Wirkung mittelst Salzsäure läfst sich eine gewisse Reihenfolge der in Lösung gehenden Metalle erkennen, wie schon der Farbenwechsel der Auszüge (anfangs gelb, dann gelblichbraun, röthlichbraun und zuletzt rein dunkelroth) zeigt. Die letzten Auszüge enthalten wahrscheinlich nur Rhodium, während die mittleren besonders Palladium, wenig Platin und etwas Rhodium neben Blei und Kupfer, und die ersten Auszüge besonders die unedlen Metalle enthalten. Diese haften den Platinmetallen überhaupt sehr hartnäckig an und es ist eine charakteristische auf Contact- oder Oberflächenwirkung oder auf wirklich chemischer Affinität beberuhende Eigenschaft der Platinmetalle, aus einer, noch unedle Metalle, namentlich Blei und Kupfer, enthaltenden Lösung durch reducirende Mittel, wie Einleiten von Wasserstoff, Erhitzen mit ameisens. Salzen nicht rein, sondern mit jenen Metallen zusammen ausgeschieden zu werden. Diese unedlen Beimengungen lassen sich auch durch die gewöhnlichen Reactionen schwer oder gar nicht nachweisen; es gelingt diefs erst, wenn man durch Zusatz von Chlorammonium die Doppelsalze darstellt und diese durch Krystallisation von einander trennt. Er macht dann noch darauf aufmerksam, dafs das reine *Rhodiummetall* für Wasserstoff eine fast noch gröfsere Absorptionsfähigkeit besitzt als das Palladium. Es war diefs in besonders hohem Grade bei einem Präparate der Fall, welches aus dem in dunkelgranat- oder himbeerrothen Säulchen krystallisirenden Doppelsalz Rh_2Cl_6, $6\,NH_4Cl + 2\,H_2O$ durch Glühen im Wasserstoffstrom erhalten wurde. Es erhitzt sich beim Ueberleiten von Wasserstoff in der Kälte

(1) Ber. 1881, 629. — (2) JB. f. 1880, 365; Chem. Centr. 1881, 37.

hr bedeutend, und in diesem mit Wasserstoff beladenen Zustande verbrennt der letztere beim geringsten Luftzutritt unter och gröſserer Wärmeentwicklung sofort zu Wasser. Eine bei eitem geringere Absorptionsfähigkeit zeigte metallisches Rhoum, welches aus dem durch häufiges Abdampfen und Umrystallisiren des obigen Doppelsalzes entstehenden Doppelsalz ner salmiakärmeren Reihe Rh_2Cl_6, $4 NH_4Cl + 2 H_2O$ durch lühen im Wasserstoffstrom erhalten worden war. Es scheint omit die Abstammung resp. die verschiedenartige Dichte und berflächenbeschaffenheit von groſsem Einfluſs auf die Absorpionsfähigkeit des Rhodiums zu sein.

Derselbe (1) hat ferner das schon von Wöhler (2) dem ethylengas gegenüber beobachtete eigenthümliche Verhalten es *Palladiums*, aus demselben Kohlenstoff abzuscheiden, auch eim Rhodium und Platin untersucht. Statt Aethylen bediente r sich des gewöhnlichen Leuchtgases, dessen Verwendbarkeit r durch Versuche mit Palladium constatirte. Das Charakteistische beim Palladium besteht darin, daſs sich der Kohlentoff nur zum allergeringsten Theile auf demselben, zum gröſsten n der nächsten Umgebung ablagert. Verschieden davon verhält ich das *Rhodium*. Wird das in der vorhergehenden Mittheiung erwähnte, durch seine starke Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff ausgezeichnete, aus dem Doppelsalze Rh_2Cl_6, $6 NH_4Cl + 3 H_2O$ dargestellte Metall im Leuchtgas erhitzt, so wird in er Umgebung des Metalls kein Kohlenstoff abgeschieden, aber s scheint sich eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Rhodium u bilden. Die metallisch glänzenden Rhodiumkrystalle werden ach einiger Zeit schwarz, blättern auf und vergröſsern ihr Volumen sehr beträchtlich. Hält man dann die Kugelröhre offen n die Luft, so erglimmt der Inhalt, ohne daſs eine sichtbare Volumverminderung eintritt, obgleich eine weitere Verbrennung on Kohlenstoff auch beim nachherigen Glühen im Sauerstoff nicht nehr nachgewiesen werden kann. Das dadurch bedeutend aufgeockerte und poröser gewordene Metall zeigt eine noch gröſsere Ab-

(1) Ber. 1881, 874. — (2) JB. f. 1876, 300.

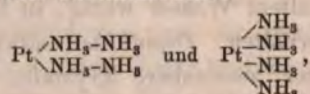
sorptionsfähigkeit gegen Wasserstoff als zuvor. Das aus dem salmiakärmeren Doppelsalze dargestellte Rhodium zeigt wie gegen Wasserstoff auch gegen Kohlenstoff ein geringeres Absorptionsvermögen. Die Veränderung beim Erhitzen im Leuchtgas geht hier viel langsamer vor sich, auch ist die Volumvergröfserung eine viel geringere. *Platinschwamm* zeigt beim Glühen im Leuchtgas weder das Verhalten des Palladiums noch das des Rhodiums. Erst nach langer Zeit beobachtet man an den Rändern eine Schwärzung von abgeschiedener Kohle. Er glaubt, dafs dieses verschiedene Verhalten der drei Platinmetalle für die Praxis wichtig sein wird, indem *Platingeräthschaften*, denen Palladium oder Rhodium beigemengt ist, für die meisten Verwendungen untauglich sein dürften. Platintiegel und -schalen, welche nach kurzem Gebrauch im Feuer blasig und rissig geworden waren, zeigten bei ihrer Analyse 3 bis 6 Proc. der übrigen Platinmetalle, während aus ganz reinem Platin verfertigte Tiegel auch beim häufigsten Gebrauch sich ausgezeichnet gut gehalten hatten.

W. Gibbs (1) hat Seine Untersuchungen über die von Fremy (2) beim Zusammenbringen von *Chlorammonium mit osmiums. Kalium* erhaltene gelbe krystallinische Verbindung, welche Er (3) nach der Formel $4 NH_3, OsO_2, Cl_2$ zusammengesetzt annahm, während Claus (4) für sie die Formel $4 NH_3, OsCl_2, 2 H_2O$ in Vorschlag brachte, wieder aufgenommen. Die Formel von Claus setzt entsprechend der Gleichung : $4 NH_4Cl + OsO_4K_2 = 4 NH_3, OsCl_2 + 2 KCl + O_2 + 2 H_2O$ das Auftreten von Sauerstoff voraus, was Er jedoch bei wiederholten Darstellungen dieses Körpers nicht beobachten konnte. Auch das von Claus angenommene Krystallwasser scheint nicht vorhanden zu sein, da beim Erhitzen bis auf 154° nur ein höchst unbedeutender Verlust sich zeigte. Er hält daher die von Ihm vorgeschlagene Formel für richtiger und bezeichnet den Com-

(1) Am. Chem. J. **3**, 233. — (2) Ann. chim. phys. [3] **12**, 522. — (3) Gibbs und Genth, JB. f. 1858, 214. — (4) JB. f. 1859, 264; f. 1863, 302.

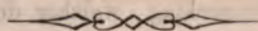
: OsO_2, $4NH_3$ als *Osmylditetramin*. Das *Osmylditretraminrid* OsO_2, $4NH_3$, Cl_2 entsteht beim Vermischen der concen-en Lösungen von Chlorammonium und Kaliumosmat unter walten des letzteren als orangegelber krystallinischer Nieder-ag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefel-re getrocknet wird. Es ist wenig löslich in kaltem, leichter eifsem Wasser. In letzterem findet jedoch bald Zersetzung r Entwicklung von Ueberosmiumsäure und Fällung eines varzen Pulvers statt. Starke Salzsäure fällt das Chlorid aus en Lösungen als krystallinisches gelbes bis orangegelbes ver. In heifsem salzsäurehaltigem Wasser löst es sich mit er Farbe und scheidet sich beim Erkalten in kleinen tief ngelben Krystallen aus. Beim Glühen wird es vollständig etzt, wobei reines Osmium als graue poröse Masse hinter-bt. Um einen Verlust an Osmium durch Bildung von erosmiumsäure zu verhüten, ist es nöthig, das Erhitzen im sserstoffstrom vorzunehmen. Eine Lösung des Chlorids giebt Ferrocyankalium eine schöne violette Färbung, welche als empfindlichste Reaction auf die höheren Sauerstoffverbindungen des Osmiums angesehen werden mufs. Mit *Platinchlorid* et es ein Doppelsalz OsO_2, $4NH_3$, $Cl_2 + PtCl_4$, das in schönen ıgegelben, in Wasser wenig löslichen Krystallen beim Kochen fein gepulverten Chlorids mit Platinchlorid erhalten wird. *ıylditetraminsulfat* OsO_2, $4NH_3$, SO_4 + H_2O wird in ähn-er Weise aus Kaliumosmat und Ammoniumsulfat in kleinen ıgegelben, in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter lös-en Krystallen erhalten. *Osmylditetraminnitrat* bildet körnige ıgegelbe, leichter zersetzbare Krystalle. Schon die kalte ung entwickelt bald freie Ueberosmiumsäure. Das *Osmyltraminoxalat* OsO_2, $4NH_3$, C_2O_4 ist das beständigste Salz allen. Die schönen gelben oder orangegelben Krystalle l nur wenig in kaltem Wasser löslich. Das osmiums. Kali ıt mit salzs. Salzen des *Narcotins*, *Cinchonins* oder *Strych-s* weifse Niederschläge, die sich leicht in verdünnter Salz-re lösen. Mit *Luteokobaltchlorid* Co_2, $12NH_3$, Cl_6 entsteht röthlichgelber Niederschlag, welcher durch verdünnte Salz-

säure orangegelb und schön krystallinisch wird und das Atomverhältnifs Os : $Co_2 : N_{12}$ aufweist. Mit *Palladio-ditetraminchlorid* $Pd(4NH_3)Cl_2$ giebt Kaliumosmat eine orangegelbe oder kirschrothe Lösung, aus welcher Salzsäure feine orangegelbe Krystalle fällt. Eine Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag. Auch andere Osmiumbasen scheinen zu existiren. Versetzt man eine Lösung von Kaliumosmat mit Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine kirschrothe Farbe an und nach Versetzen mit überschüssiger Salzsäure und darauffolgender Neutralisation giebt die Lösung Niederschläge mit Ammoniumoxalat, Goldchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w. und enthält daher ein Metallamin von besonderer Art. Da die dem Platindiamin $Pt(NH_3)_2$ und Platinditetramin $Pt(NH_3)_4$ entsprechenden Osmiumamine noch nicht bekannt sind, so ist es möglich, dafs die durch Ammoniak entstehende Osmiumbase das Analogon von einem derselben ist. Als Ausdruck der Constitution des *Osmylditetraminchlorids* kommen die beiden Formeln $O_2{=}Os\begin{matrix}\diagup NH_3\text{-}NH_3\text{-}Cl \\ \diagdown NN_3\text{-}NH_3\text{-}Cl\end{matrix}$ oder $Os\begin{matrix}\diagup O\text{-}NH_3\text{-}NH_3\text{-}Cl \\ \diagdown O\text{-}NH_3\text{-}NH_3\text{-}Cl\end{matrix}$ in Betracht, von denen Er die erstere für die wahrscheinlichere hält. Bezüglich der Nomenclatur dieser Metallamine bemerkt Er, dafs es möglich sei, auf Grund der Blomstrand'schen Theorie (1) der Constitution dieser Verbindungen verschiedene Arten der Verkettung des Ammoniaks auf eine nicht zu umständliche Weise zu bezeichnen. So existiren zwei Reihen von Platinaminen :



von welchen die erste als Platinoditetramin, die zweite als Platinotetramin bezeichnet werden kann, wodurch sowohl die Anzahl der Ammoniakmoleküle, als auch die Art der Verbindung derselben deutlich ausgedrückt wird.

(1) Vgl. JB. f. 1871, 353 f.



Organische Chemie.

Allgemeines.

A. Claus (1), W. Lossen (2) und H. Klinger (3) theilen Betrachtungen mit über die *Affinitätsgröfse* des *Kohlenstoffs*. Die Arbeiten von A. Geuther und B. Röse (4) über die *Affinitätsgröfse* des *Kohlenstoffs* sind bereits besprochen worden (5).

A. Bernthsen (6) veröffentlicht zur *Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure* fünf Grundsätze und eben so viele Supplementgrundsätze, von denen die ersteren sich besonders dadurch auszeichnen, dafs sie sich z. Theil widersprechen. So sollen z. B., nach § 1 die Säuren mit der Gruppe -(CO)- stets als „Carbonyl"-säuren bezeichnet werden und doch nennt Bernthsen, nach § 4, die Verbindung NH_2-(CO)-OH Carbaminsäure. Gleichfalls im § 4 wird zuerst festgesetzt, dafs die Gruppe NH_2-(CO)- durch die Silben „Carbamin" wiedergegeben werden soll, und dann wird in demselben Paragraphen der Verbindung NH_2-C(NH)-OH der Name Imido-

(1) Ber. 1881, 432. — (2) Ber. 1881, 760. — (3) Ber. 1881, 783. — (4) Monit. scientif. [3] 11, 320. — (5) JB. f. 1880, 760, 592. — (6) Ann. Chem. 211, 85; auch, in etwas anderer Form, Verhandl. des naturf. medic. Vereins zu Heidelberg, neue Folge, 3 und Chemikerzeit. 1881, 791 (hier mit Verbesserungsvorschlägen von Heumann).

carbaminsäure gegeben, obgleich dieselbe die Carbamingruppe gar nicht enthält. Der fünfte Grundsatz besagt, die Silbe „mono" solle in der Regel nicht weggelassen werden! Die wichtigste Frage : wie Verbindungen von den Formeln X.CO.SH, X.CS.OH, X.CS.SH, X'(SH)COOH u. s. w. am zweckmäfsigsten zu bezeichnen sind, berührt Bernthsen gar nicht, obgleich bei Beantwortung derselben das Uebrige sich von selbst ergeben würde. — Auf historische Bemerkungen und die voluminösen Supplementgrundsätze mufs verwiesen werden.

R. Meyer und H. Boner (1) erhielten durch Oxydation von *α-m-Cymolsulfosäure* $(CH_3)_2$=CH-$(C_6H_3SO_3H)$-CH_3 (2) mit Kaliumpermanganat (3) eine *m-Oxypropylsulfobenzoësäure,* C_3H_5(OH)-C_6H_3=[$(SO_3H)(CO_2H)$], deren Salze nicht sonderlich gut krystallisiren. Die Salze von Baryum und Blei sind wasserfrei und bestehen aus mikroskopischen Blättchen; das Magnesiumsalz krystallisirt nicht. Beim Eindampfen des Barytsalzes mit Salzsäure entsteht eine ungesättigte Säure, wahrscheinlich von der Formel C_3H_5-$(C_6H_3SO_3H)$-CO_2H. — *Methylmandelsäure* $C_6H_5CH(OCH_3)CO_2H$ und *Phenylmandelsäure* $C_6H_5CH(OC_6H_5)CO_2H$ lieferten bei der Oxydation mit Permanganat wesentlich *Phenylglyoxylsäure,* $C_6H_5 . CO . CO_2H$; aus der phenylirten Säure entstanden auch kleine Mengen von Benzaldehyd und Benzoësäure. — Zum Ausgangspunkt für die Darstellung von Methylmandelsäure dient die *Phenylchloressigsäure,* $C_6H_5CHClCOOH$ (4). Der *Methylester* derselben, ein die Augen stark reizendes, bei 248° (corr.) unter geringer Zersetzung siedendes, farbloses Oel, wird durch die äquivalente Menge Natriummethylat in den bei 246° siedenden *Methylmandelsäuremethylester* übergeführt, aus welchem durch Verseifen die Methylmandelsäure erhalten werden kann. Dieselbe krystallisirt aus Ligroïn in kleinen Tafeln, welche bei 71° bis 72° schmelzen. Das *Natriumsalz* (+ $2H_2O$) scheidet sich aus Wasser in feinen weifsen Nadeln, aus Alkohol

(1) Ber. 1881, 2391. — (2) JB. f. 1880, 446. — (3) JB. f. 1880, 383. — (4) Vgl. diesen Bericht : *Spiegel.* Phenylchloressigsäure schmilzt nach Meyer und Boner bei 78°; vgl. Radziszewski, JB. f. 1869, 570.

in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Das *Baryumsalz* (+ 2 H_2O) besteht aus mikroskopischen langen, oft schief abgeschnittenen Blättchen, das *Calciumsalz* aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln. Das *Kupfersalz* (+ 2 H_2O) ist ein hellblauer, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag; die Blättchen des *Silbersalzes* sind schwerlöslich. Die methylmandelsauren Salze geben mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, mit Mercuronitrat und Bleisalzen weifse Fällungen; diese Niederschläge schmelzen in kochendem Wasser. Schwefelsaures Eisenoxydul und Mercurichlorid geben keine Niederschläge. — *Phenylmandelsäure* wird analog der Methylverbindung dargestellt. Sie scheidet sich aus ihren Salzen zunächst in halbflüssiger Form ab, wird aber bald fest. In Wasser ist sie nicht leicht löslich; sie krystallisirt aus demselben in feinen büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. Ihr *Natriumsalz* (+ 3 H_2O) bildet kleine, strahlig gruppirte Nadeln; die Salze von Kupfer und Silber sind wasserfreie Niederschläge; gegen Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Bleisalze verhalten sich die phenylmandelsauren Salze wie die der Methylverbindung; mit Eisenvitriol geben sie einen weifsen, in kochendem Wasser schmelzenden Niederschlag.

J. Kanonnikoff (1) hat das *Brechungsvermögen* der *gechlorten Aethane* bestimmt, um auf diese Weise die für das specifische Brechungsvermögen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor geltenden Zahlen zu controliren. In der vorliegenden Correspondenz ist indefs nur das thatsächliche Material mitgetheilt. Kanonnikoff giebt die folgende Tabelle :

		$\frac{A-1}{d}$	$\frac{A-1}{d}P.$
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0,3441	34,06
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0,3445	34,10
Monochloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	0,3166	42,26
Monochloräthylidenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	0,3146	42,00
Dichloräthylenchlorid	$C_2H_2Cl_4$	0,3012	50,60
Dichloräthylidenchlorid	$C_2H_2Cl_4$	0,3019	50,72
Trichloräthylenchlorid	C_2HCl_5	0,2916	59,05.

(1) Bull. soc. chim. [2] 36, 557 (Corresp.); Ber. 1881, 1697 (Ausz.); vgl. diesen JB. S. 114.

Ferner findet Kanonnikoff durch die optische Untersuchung von Alkoholen der Reihen $C_nH_{2n-1}OH$ (mit einer doppelten Bindung) und $C_nH_{2n-3}OH$ (mit zwei doppelten Bindungen) die Regeln bestätigt, welche Brühl für den Einfluſs der doppelten Bindungen auf das Brechungsvermögen aufgestellt hat (1) :

		$\frac{A-1}{d}$	$\frac{A-1}{d}P$	R_A	Diff.
Allyldimethylcarbinol	$C_6H_{12}O$	0,4984	49,84	47,5	+ 2,3
Allyldiäthylcarbinol	$C_8H_{16}O$	0,5049	64,62	62,4	+ 2,2
Allylmethylpropylcarbinol	$C_8H_{16}O$	0,5086	65,10	62,4	+ 2,7
Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O$	0,5106	79,64	77,3	+ 2,3
Diallylcarbinol	$C_7H_{12}O$	0,5057	56,60	52,4	+ 4,2
Diallylmethylcarbinol	$C_8H_{14}O$	0,5065	63,82	59,6	+ 4,2
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O$	0,5113	78,74	74,5	+ 4,2.

Zu beachten ist, daſs die Vergröſserung des specifischen Brechungsvermögens durch eine doppelte Bindung der Verminderung desselben durch den Austritt zweier Wasserstoffatome äquivalent ist; so haben z. B. Methylhexylcarbinol $C_8H_{18}O$ und Diäthylallylcarbinol $C_8H_{16}O$ fast dasselbe specifische Brechungsvermögen. Das Gleiche geht aus folgender Tabelle hervor :

		$\frac{A-1}{d}$	Diff.
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,4888	
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,4728	− 0,0160
Allyläthyäther	$C_5H_{10}O$	0,4907	+ 0,0179.

Kanonnikoff giebt noch die nachstehenden Zahlen für das Brechungsvermögen einiger Substanzen, deren Structur nicht bekannt ist :

		A bei 20°	d bei 20°	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
Menthencampher	$C_{10}H_{20}O$	1,4470	0,8786	77,6	77,1	+ 0,5
Hydrat des *Cajeputöls*	$C_{10}H_{18}O$	1,4452	0,9160	74,8	74,5	+ 0,3
Linksdreh. *Terpenhydr.*	$C_{10}H_{18}O$	1,4603	0,9188	77,1	74,5	+ 2,6
Linksdreh. *Terpen* aus französ. Terpentin	$C_{10}H_{16}$	1,4525	0,8587	71,7	69,2	+ 2,5
Carven aus Ol. Carv.	$C_{10}H_{16}$	1,4514	0,8529	71,9	69,2	+ 2,7
Thymen aus Ol. Thym.	$C_{10}H_{16}$	1,4536	0,8635	71,4	69,2	+ 2,2
Isoterpen	$C_{10}H_{16}$	1,4519	0,8443	73,6	69,2	+ 4,4
Carvol	$C_{10}H_{14}O$	1,4751	0,9530	74,8	69,4	+ 5,4
Camphercymol	$C_{10}H_{14}$	1,4751	0,8720	72,0	66,6	+ 5,4.

(1) JB. f. 1879, 155; f. 1880, 6; dieser Bericht S. 114.

Im Menthacampher $\left(\frac{A-1}{d} = 0{,}498\right)$ ist wahrscheinlich keine doppelte Bindung vorhanden; sein spec. Brechungsvermögen ist gleich dem des um 6 Wasserstoffatome ärmeren Carvols $\left(\frac{A-1}{d} = 0{,}4985\right)$, welches jedoch 3 doppelte Bindungen enthält. Isoterpen scheint zwei Doppelbindungen zu enthalten, während in den 3 anderen Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ wahrscheinlich nur je eine Doppelbindung vorhanden ist.

A. R. Leeds (1) hat Seine Untersuchungen über die *Einwirkung von Untersalpetersäure auf organische Substanzen* fortgesetzt (2). — *Toluol,* welches mit Untersalpetersäure gesättigt worden ist, verwandelt sich bei mehrmonatlichem Stehen z. Th. in eine feste Masse, zum Theil in ein rothes Oel. Oxalsäure, Benzoësäure, o-Nitrotoluol, eine *Dioxybenzoësäure* und *β-Dinitroorcin* sind die Producte der Reaction. Diese *Dioxybenzoësäure* $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ war bisher noch unbekannt; sie sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 171°, löst sich leicht in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weifsen, durchsichtigen Blättchen. Aus Wasser scheidet sie sich wasserfrei ab; auch ihr *Silbersalz* ist wasserfrei. Mit Eisenchlorid färbt sich die Säure nicht. — *β-Dinitroorcin* (3) $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(OH)_2$ krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln und schmilzt bei 164,5°; mit Baryt bildet es nur das neutrale Salz, mit p-Toluidin eine *Verbindung* C_7H_9N, $C_7H_6(NO_2)_2O_2$ (4), die aus Wasser oder Alkohol in langen gelbrothen Nadeln krystallisirt. — p-*Xylol* liefert bei ähnlicher Behandlung Oxalsäure, *Nitroxylol* $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$, p-*Toluylsäure* $C_6H_4(CH_3)COOH$ und *Phtalsäure* $C_6H_4(CO_2H)_2$. — *Phenol* wird von Untersalpetersäure mit grofser Lebhaftigkeit angegriffen und fast vollständig in *Pikrinsäure* verwandelt. — Aus *Anthracen,* besonders wenn

(1) Ber. 1881, 482; Am. Chem. Soc. J. [illegible]. — (2) JB. f. 1880, 386; der bei [illegible] (nicht 213°) schmelzende Körper besitzt die Zusammensetzung C_8H_8O. — (3) Ueber die α-Verbindung vgl. Stenhouse und Groves, JB. f. 1877, 573. — (4) Ber. 1881, 484 finden sich entweder in der Formel, oder in den analytischen Daten, oder in beiden Druckfehler.

dasselbe in Eisessig gelöst ist, erhält man *Anthrachinon* neben einem rothen Oel. — *Anilin*, *o-Toluidin*, *Xylidin* und *Kresol* werden von Untersalpetersäure gleichfalls sehr heftig angegriffen und nur aus ersterer Verbindung liefs sich eine krystallinische Substanz in sehr geringer Menge erhalten; dieselbe krystallisirt aus Alkohol in tiefrothen, bei 123° schmelzenden Nadeln. — Bei allen diesen Reactionen entwickelt sich nicht salpetrige Säure, sondern nur Stickoxyd; auch wird bei denselben kein Wasser in freiem Zustande gebildet.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

A. Descamps (1) berichtet ausführlicher (2) über Cyanverbindungen von Mangan, Kobalt und Chrom, die Er als Analoga der Ferrocyanüre auffafst. — *Kaliummanganocyanür*, $Mn(CN)_6K_4$, scheidet sich in vierseitigen Tafeln ab, wenn man frisch gefälltes Manganoxydulhydrat, Mangancarbonat oder Mangancyanür einige Zeit bei 40 bis 50° mit concentrirter Cyankaliumlösung digerirt und das Filtrat erkalten läfst. Am bequemsten läfst sich diese Verbindung in folgender Weise darstellen. Der Niederschlag von Mangancyanür, welcher in Manganoxydulsalzlösungen durch Cyankalium hervorgerufen wird, färbt sich bei einem geringen Ueberschufs des letzteren grün, unter Bildung von *Mangankaliummanganocyanür*, $Mn(CN_6)MnK_2$. Diese Verbindung löst sich bei 50° in concentrirter Cyankaliumlösung sehr leicht auf; beim Abkühlen der Lösung krystallisirt Kaliummanganocyanür aus. Das letztere ist nur in ganz trockenem Zustande oder unter absolutem Alkohol haltbar; an der Luft oxydirt es sich sehr leicht zu Manganisalz, beim Erhitzen zu Kaliumcyanat und Manganoxyd, ähnlich dem Kaliumferro-

(1) Ann. chim. phys. [5] **24**, 178. — (2) JB. f. 1868, 306; f. 1878, 331; f. 1879, 325.

cyanür; verdünnte Säuren bewirken Blausäureentwicklung; Wasser nimmt das Salz sehr leicht auf, die Lösung trübt sich jedoch sehr schnell unter Abscheidung des grünen Mangankaliummanganocyanür:



$$2\,MnK_4(CN)_6 = Mn_2K_2(CN)_6 + 6\,KCN.$$

Das Kaliummanganocyanür wird durch Alkalien, alkalische Carbonate und Schwefelwasserstoff nicht angegriffen; unter dem Einflusse des letzteren bildet es sich sogar aus Kaliummanganicyanür. In Cyankalium löst sich das Manganosalz mit gelblicher Farbe. Oxydationsmittel führen es in die Manganiverbindung über. — *Mangankaliummanganocyanür*, $Mn_2K_2(CN)_6$, entsteht auch, wenn zu der Lösung von Kaliummanganocyanür entweder tropfenweise Säure (ein Ueberschuſs derselben löst das grüne Salz wieder auf), oder die Lösung eines Mangansalzes hinzugefügt wird. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol und ist in feuchtem Zustande sehr veränderlich. Verdünnte Säuren entwickeln aus ihm Blausäure; durch caustische Alkalien wird es unter Abspaltung von Manganoxydul in Kaliummanganocyanür übergeführt. — *Manganocyanwasserstoffsäure* läſst sich aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff gewinnen. Wird die in angedeuteter Weise dargestellte farblose Lösung im Vacuum schnell concentrirt, so scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen ab, die sich in Alkohol schwer, in Aether nicht lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich schnell unter Bildung von Blausäure und Manganoxydulhydrat. — *Ferrocyankalium-Kaliummanganocyanür* scheidet sich in grünen Blättchen aus, wenn man eine durch Digestion (60^0) von Ferrocyanmangan mit concentrirter Cyankaliumlösung erhaltene Flüssigkeit erkalten läſst; ebenso beim Abkühlen einer Lösung von Kaliummanganocyanür und Ferrocyankalium in Cyankalium. Das Doppelsalz ist in feuchtem Zustande und in wässeriger Lösung sehr veränderlich. — Auch mit Kaliumchlorid und Kaliumjodid giebt Kaliummanganocyanür Doppelverbindungen. — *Natriummanganocyanür* und *Mangannatriummanganocyanür*, $Mn_2(CN)_6Na_2$, sind den Kaliumverbindungen sehr ähnlich. — *Baryummanganocyanür*, $MnBa_2(CN)_6$, *Strontiummanga-*

nocyanür, $Sr_2Mn(CN)_6$ und *Calciummanganocyanür*, $Ca_2Mn(CN)_6$, werden mit Hülfe der betreffenden Cyanüre der Erdalkalimetalle ähnlich wie das Kaliumsalz dargestellt. Auch in ihren Eigenschaften gleichen sie diesem; sie sind tiefblau gefärbt; in wässeriger Lösung zersetzen sie sich sehr schnell unter Bildung der grünen *Verbindungen* $Mn_2Ca(CN)_6$, $Mn_2Sr(CN)_6$, $Mn_2Ba(CN)_6$, die sich auch direct aus den Cyaniden der Erden und Mangansalzen bilden und welche durch einen Ueberschufs der Cyanide in die löslichen blauen Salze übergeführt werden. Wendet man in letzterem Falle an Stelle von z. B. Cyanbaryum Cyankalium an, so entsteht eine Doppelverbindung *Baryumkaliummanganocyanür*, welche in veränderlichen bläulichen Krystallen sich abscheidet. — Die Lösungen der Manganocyanüre geben mit *Zink-* und *Cadmium*salzen violette, mit *Kobalt-* und *Kupfer*salzen *braunrothe*, mit *Aluminium*salzen blaue, mit *Blei*salzen gelbe Niederschläge. — *Manganicyanüre* können durch Natriumamalgam zu *Manganocyanüren* reducirt werden. — Zur Darstellung der entsprechenden *Kobaltocyan*verbindungen giebt Descamps folgende Vorschrift. Ziemlich concentrirte wässerige Lösungen der Cyanide von den Alkalien oder Erden werden auf 0° abgekühlt und nach und nach zu der gleichfalls gut gekühlten Lösung von Kobaltchlorid hinzugefügt. Der anfangs röthliche Niederschlag färbt sich bei weiterem Zusatz von Cyanid bald grünlich; bei Anwendung von Cyankalium hat er die Zusammensetzung $K_2Co_2(CN)_6$. Diese grünen Niederschläge wäscht man mit kaltem Wasser; in den concentrirten Lösungen der Cyanide lösen sie sich alsdann zu lebhaft und tief roth gefärbten Flüssigkeiten, die beim Erhitzen sich entfärben. Die rothen Lösungen kühlt man nun auf 0° ab und versetzt sie mit Alkohol; nach 24 Stunden haben sich dann amethystfarbene Krystalle der Kobaltocyanüre [z. B. $K_4Co(CN)_6$] abgeschieden. Durch Waschen mit Alkohol werden dieselben gereinigt. — Auf nähere Angaben, besonders auf diejenigen über die *Chromcyan*verbindungen, bei denen alle analytischen Daten fehlen, mufs verwiesen werden. — Aus den beschriebenen Cyanverbindungen von Kobalt, Mangan und Chrom hat Descamps auch

nitroprussidinartige Substanzen dargestellt; dieselben geben jedoch mit Alkalisulfiden keine blaue Färbung; nähere Angaben über diese Salze stehen noch aus. (Vgl. folgendes Referat.)

H. Moissan (1) hat das *Chromocyankalium*, $Cr(CN)_2$, 4KCN, eingehender untersucht und beschrieben. Er liefs bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefäfsen auf das *Chromoxydulacetat* eine Lösung von *Cyankalium* einwirken. Die Umsetzung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Anfangs entsteht ein dunkler Niederschlag, der bei einem Ueberschufs von Cyankalium sich grün färbt. Nach circa achttägigem Stehen hat sich die Flüssigkeit heller gefärbt und haben sich in reichlicher Menge hellgelbe lange Nadeln abgesetzt. Nun nimmt man Alles in Wasser auf, filtrirt und dampft bis zur Krystallisation ein; durch mehrmaliges Umkrystallisiren mufs das Chromocyankalium von Kaliumcarbonat (2) gereinigt werden. Das Chromocyanür bildet sich auch : 1) bei Einwirkung von Cyankalium auf Chromchlorür (3); 2) beim Erhitzen auf 100° von porphyrisirtem Chrom mit concentrirter Cyankaliumlösung; 3) bei Einwirkung von Cyankalium auf Chromoxydulcarbonat. Es bildet streifige, hellgelbe, oft mehrere Centimeter lange Krystalle; in 10 Thl. Wasser lösen sich bei 20° 3,23 Thl.; die Dichte beträgt 1,71. Dieses Salz ist optisch inactiv; seine gesättigte Lösung zeigt in einer Dicke von 15 cm eine totale Absorption im Violett, eine schwache im Blau und drei Banden im Grün. Es ist wasserfrei und vollkommen luftbeständig, während es nach Descamps sehr veränderliche blaue Krystalle bilden soll! (Vgl. S. 318.) Es schmeckt ähnlich dem Ferrocyankalium und scheint, nach Versuchen am Meerschweinchen, physiologisch ohne Wirkung zu sein, so dafs es durch den Harn wieder aus dem Körper entfernt wird. Unter Luftabschlufs erhitzt schmilzt das Chromocyanür, entwickelt Stickstoff und giebt schliefslich einen aus Kohle, Chrom und Cyankalium bestehenden Rückstand. Bei der Elektrolyse des Salzes bildet sich am

(1) Compt. rend. **98**, 1079. — (2) Und von Cyankalium. — (3) Vgl. diesen Bericht : *Chromoxydulverbindungen* S. 226 f.

positiven Pol Chromicyanür, am negativen Wasserstoff und Kalihydrat. Von concentrirter Schwefelsäure wird die neue Verbindung unter Entwicklung von Kohlenoxyd, von verdünnter unter Auftreten von Blausäure zersetzt; oxydirende Mittel führen ihre hellgelbe Lösung in eine rothe von Chromicyanür über. Mit *Mangan-*, *Zink-* und *Cadmium*salzen giebt Kaliumchromocyanür weifse, mit *Blei-* und *Silber*salzen gelbe, mit *Kobalt*salzen dunkle, mit *Eisenoxydul*salzen orangerothe ockerartige Niederschläge.

Nach E. J. Maumené (1) verändert sich *Quecksilbercyanid* bis 320° nicht; von 320 bis 400° erfolgt eine Entwicklung von Quecksilberdampf, ohne dafs Cyan entweicht und es verflüchtigt sich nur drei Viertel des Quecksilbers; ein Viertel desselben bleibt als $Hg(CN)_4$ zurück, welche Verbindung erst beim Siedepunkt des Schwefels sich in ihre Componenten zu spalten beginnt. Aehnlich verhält sich das Cyansilber; wenn man dasselbe erhitzt, bis die ersten Blasen von Cyan entweichen, so lassen sich nur drei Viertel des Silbers dem Rückstande durch Quecksilber oder verdünnte Salpetersäure entziehen; der Rest des Silbers ist in Form von $Ag(CN)_4$ vorhanden. Maumené findet hierin eine Bestätigung Seiner *allgemeinen Theorie der chemischen Action* (2) und nach Ihm geht aus dem Verhalten der Cyanide hervor, dafs die *Formel* des *Paracyans* $(CN)_4$ ist.

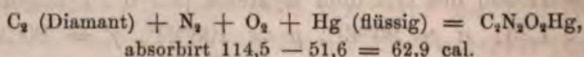
R. Scholz (3) hat eine Reihe von *Platincyandoppelverbindungen* durch Einwirkung der Sulfate der betreffenden Basen auf Baryumplatincyanür erhalten. Die krystallographischen Messungen rühren von A. Březina her. — *Hydroxylammoniumplatincyanür*, $Pt(CN)_2, 2(NH_4O . CN) + 2 H_2O$, krystallisirt in dunkelrothen, zerfliefslichen, auch in Weingeist und Aether sehr leicht löslichen Prismen von blauer Fluorescenz; bei 55° färbt sich diese Verbindung unter Verlust des Krystallwassers

(1) Monit. scientif. [3] **11**, 543; Bull. soc. chim. [2] **35**, 597. — (2) JB. f. 1864, 8; f. 1866, 9; vgl. auch Maumené, Théorie générale de l'action chimique. Paris 1880. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 1233; Monatsh. f. Chem. 1880, 900.

gelb, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. — *Aethylammoniumplatincyanür*, $Pt(CN)_2$, $2(NH_3C_2H_5CN)$, bestehend aus grofsen hygroskopischen tetragonalen Krystallen [a : b : c = 1 : 1 : 0,7738; Formen : (110) und (101); (110) : (101) = 64°22′; (101) : (011) = 51°14′; Spaltbarkeit nach (110); optisch einaxig, positiv]. — *Diäthylammoniumplatincyanür* bildet trikline Krystalle, die bei 165° sich zu zersetzen beginnen [a : b : c = 1,75 : 1 : 1,39; α = 83°11′; β = 93°18′; γ = 94°6′; Formen : (100), (001), (110), ($\bar{1}$10), ($\bar{1}$01), ($\bar{1}$12). Flächen uneben, häufig abgerundet. Beobachtet : (100) : (001) = 87°12′; (001) : ($\bar{1}$01) = 39°20′; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 53°30′; (100) : (110) = 57°37′; (100) : ($\bar{1}$10) = 63°17′; (001) : (110) = 94°13′]. — *Triäthylammoniumplatincyanür*, $(Pt(CN)_2$, $2[NH(C_2H_5)_3CN]$, schmilzt bei 80°; nach dem Erhitzen auf 120° wird beim Erkalten die Masse undurchsichtig. Dieses Salz krystallisirt monoklin [a : b : c = 1,8014 : 1 : 0,8959; β = 93°38,5′; beobachtete Formen : (100), (001), (110), (021), ($\bar{1}$11). (100) : (1$\bar{1}$0) = 58°10′; (100) : (001) = 86°22′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$11) = 72°4′ beobachtet; Spaltbarkeit nach (001) und (100) ausgezeichnet, nach ($\bar{1}$11) vollkommen]. — *Anilinplatincyanür*, $Pt(CN)_2$, $2(C_6H_5NH_3CN)$, besteht aus perlmutterglänzenden Blättchen des triklinen Systems [a : b : c ungefähr wie 1,33 : 1 : 1,25; α = 95°49′; β = 108°24′; γ = 90°38′; beobachtet : (100), (010), (001), (111), ($\bar{1}\bar{1}$1); (010) : (001) = 83°39′; (001) : (100) = 71°26′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 65°3′; (0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 45°17′; (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 68°54′; Spaltbarkeit ausgezeichnet nach (001) und ($\bar{1}\bar{1}$1)]. Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung, welche überdiefs in Wasser leicht löslich ist, unter Abspaltung von Anilin erst gelb, dann braun. — *p-Toluidinplatincyanür*, $Pt(CN)_2$, $2(C_7H_7NH_3CN)$, bildet schwach rosenroth gefärbte, keilförmig gruppirte monokline Krystalle. [a : b : c = 0,6382 : 1 : 0,4465; β = 91°22,4′; beobachtet : (010), ($\bar{1}$11); (010) : (111) = 70°7′; (010) : ($\bar{1}$11) = 69°42′; (111) : ($\bar{1}$11) = 65°9′; Spaltbarkeit ausgezeichuet nach (010). — *α-Naphtylaminplatincyanür*, $Pt(CN)_2$, $2(C_{10}H_7NH_3CN)$, wird in rauchgrauen, kleinen, glasglänzenden Krystallen des rhombischen Systems erhalten, die in

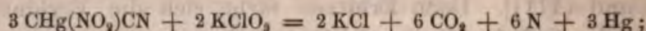
Wasser schwer löslich sind [a : b : c = 0,5112 : 1 : 1,2033; beobachtet : (001), (101), (130). (101) : (10$\bar{1}$) = 146°4′; (011) : (01$\bar{1}$) = 79°31′; (101) : (011) = 75°32′]. — *Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür*, $Pt(CN)_2$, $2(NH_4CN)$ + $Pt(CN)_2$, $2(NH_4OCN)$ + $7 H_2O$, bildet gelbe prismatische Krystalle mit zeisiggrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe; mit der Zeit werden dieselben braun. — *Lithium-Hydroxylammoniumplatincyanür*, $Pt(CN)_2$, $2 LiCN$ + $Pt(CN)_2$, $2(NH_4OCN)$ + $6 H_2O$, besteht aus purpurrothen, prismatischen, hygroskopischen Krystallen mit smaragdgrünem Metallreflex. Beim Trocknen bis 120° färbt sich dieses Salz zuerst olivengrün, dann orange, endlich schwefelgelb. An feuchter Luft wird die getrocknete Substanz zuerst kirschroth, dann dunkelgrün.

Nach Berthelot und Vieille (1) zersetzt sich das *Knallquecksilber* bei seiner Explosion unter Luftabschlufs in Stickstoff, Kohlenoxyd und Quecksilber : $CHg(NO_2)CN = 2 CO + 2 N + Hg$, unter einer Wärmeentwicklung von + 114,5 cal (Druck constant). An der Luft verknallt es zu Stickstoff, Quecksilber und Kohlensäure, unter Entwicklung von + 250,9 Calorieen (Druck constant). Die Bildungswärme des Knallquecksilbers (aus den Elementen) beträgt — 62,9 cal :



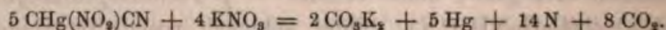
$$C_2 \text{ (Diamant)} + N_2 + O_2 + Hg \text{ (flüssig)} = C_2N_2O_2Hg,$$
absorbirt 114,5 — 51,6 = 62,9 cal.

Die Dichte des Knallquecksilbers wurde zu 4,42 gefunden. Wird es mit Kaliumchlorat gemischt und verpufft, so entwickeln sich + 358,4 cal :



$$3 CHg(NO_2)CN + 2 KClO_3 = 2 KCl + 6 CO_2 + 6 N + 3 Hg;$$

bei Mischung mit Kaliumnitrat + 229,4 cal :



$$5 CHg(NO_2)CN + 4 KNO_3 = 2 CO_3K_2 + 5 Hg + 14 N + 8 CO_2.$$

Trotz der fast doppelten Wärmeentwicklung ist die Anfangswirkung bei diesen Gemischen doch nicht so heftig wie bei dem reinen Fulminat, der Dissociationserscheinungen wegen, welche die Kohlensäure bedingt. — Berthelot und Vieille liefsen

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 599.

in einem Cylinder aus weichem Stahl von 24,3 ccm Inhalt, 22 mm innerem Durchmesser und 22 mm Wandstärke 2,43, 4,86, 7,29, 9,72 g Knallquecksilber explodiren; auf den Quadratcentimeter wurden 477, 1730, 2697, 4272 kg Druck ausgeübt. Hieraus geht hervor, daſs bei gleicher Ladung das Fulminat einen nicht halb so groſsen Druck ausübt wie Schieſsbaumwolle und fast denselben Druck wie 75 procentiger Dynamit. Das Fulminat übt trotzdem gewaltigere Wirkungen vor allem deshalb aus, weil seine Zersetzung beinahe momentan erfolgt, weil die Producte derselben fast keine Dissociationserscheinungen zeigen und weil es eine groſse Dichte besitzt.

Nach A. Pinner und Schaumann (1) liefern *Rhodanäther* und *Senföle* bei Einwirkung von Salzsäure und absoluten Alkoholen keine den Imidoäthern analogen Producte. — Aus einer mit Salzsäure gesättigten Lösung von *Phenylsenföl* in absolutem Aethyl- oder Isobutylalkohol scheiden sich unter Gasentwicklung nach und nach Krystalle von *Anilin*chlorhydrat ab; *Rhodanäthyl* giebt unter ähnlichen Umständen *Amido-α-thioameisensäureäthylester*, $NH_2 . CO . SC_2H_5$ (2). Derselbe schmilzt bei 102°, sublimirt zum Theil unzersetzt und zerfällt bei 150° im geschlossenen Rohr glatt in *Mercaptan* und Cyanursäure.

Nach E. Bamberger (3) vereinigen sich *Phenylsenföl* und *Säureamide* (*Formamid, Acetamid, Dichloracetamid, Asparagin, Oxamid, Benzamid, Carbamid, Thiocarbamid, Cyanamid*) bei mehrstündigem Kochen oder 1 bis 2 monatlichem Stehen ihrer Lösung in Alkohol zu Verbindungen, welche triklin krystallisiren. Dieselben lösen sich in Alkalien und in Alkohol leicht, aus letzterem werden sie durch Wasser krystallinisch abgeschieden; sie schmelzen schon unter Wasser und lassen sich durch ammoniakalische Silberlösung nicht entschwefeln.

Nach M. Völtzkow (4) entstehen beim Erhitzen von

(1) Ber. 1881, 1082. — (2) Vgl. JB. f. 1873, 530. Das isomere *Xanthogenamid* $NH_2CS . OC_2H_5$ wird am rationellsten als *Amido-β-thioameisensäureäthylester* bezeichnet. — (3) Ber. 1881, 2651. — (4) Ber. 1880, 1580; vgl. JB. f. 1880, 444.

Phenyl- und *Tolylsenföl* mit *Monochloressigsäure* Verbindungen der Zusammensetzung C_8H_8NOCl und $C_9H_{10}NOCl$, welche nach neueren Versuchen von A. Claus und M. Völtzkow (1) wahrscheinlich das *Anilid* und das *Toluidid* der Monochloressigsäure sind. Beim Erhitzen von *Phenylsenföl* mit *Eisessig* auf 160° im geschlossenen Rohr entstehen *Acetanilid*, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxysulfid. — Aus *Monochloressigäther* und *Anilin* konnte *Monochloracetanilid* nicht erhalten werden.

Nitrile, Cyamide und Verwandtes.

E. Erlenmeyer (2) erhielt durch Einwirkung von *Blausäure* auf *Isoamylaldehydammoniak* *Amidoïsocapronitril* und *Imidoïsocapronitril*. Nur das erstere vereinigt sich mit wässeriger 5 procentiger Salzsäure; Aether entzieht der sauren Flüssigkeit das Imidonitril und hinterläſst dasselbe beim Verdunsten zum Theil krystallisirt, zum Theil in öliger Form.

E. L. Reimer (3) macht weitere Mittheilungen (4) über die Einwirkung von *Brom* auf *Benzylcyanid*. Bei fortgesetztem Waschen des Reactionsproductes (bei 160 bis 180° erhalten) mit Benzol bleibt schlieſslich ein isomeres *Dicyanstilben* $C_{16}H_{10}N_2$ als gelbes Pulver zurück. Aus Alkohol oder heiſsem Benzol krystallisirt diese Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert sie das schwerlösliche Kalisalz einer *Säure* von annähernd der Formel $C_{14}H_{10}(CN)CO_2H$. Diese Säure schmilzt bei 222° und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° liefert sie einen indifferenten, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirenden Körper. — Werden gleiche Mol. Brom und Benzylcyanid solange auf 120 bis 130° erhitzt, als sich noch Bromwasserstoff entwickelt, so

(1) Ber. 1881, 445. — (2) Ber. 1881, 1868. — (3) Ber. 1881, 1797. — (4) JB. f. 1880, 896.

entsteht eine schwach röthliche, schwer bewegliche Flüssigkeit, deren Dampf die Augen ungemein angreift. Aus derselben setzen sich nach und nach, rascher auf Zufügen von Aether, farblose Krystalle von *Phenylbromacetimidbromid* $C_6H_5CHBrCBr(NH)$ ab, die in den meisten Lösungsmitteln äufserst schwer, am leichtesten in Eisessig löslich sind. Gegen 200° schmelzen sie unter völliger Zersetzung; durch Wasser werden sie in Bromwasserstoff, Ammoniak und ein braunes dickflüssiges Harz zerlegt; ähnlich wirken Alkalien. Mit Ammoniak färbt sich diese Verbindung vorübergehend zinnoberroth. Concentrirte Salzsäure und Eisessig wirken selbst beim Kochen nicht auf sie ein; verdünnte Salzsäure bewirkt bei 150° unter Bildung von *Mandelsäure* eine Zersetzung gemäfs folgender Gleichung:



$$C_6H_5CHBrCBr(NH) + 3\,H_2O = C_6H_5CH(OH)CO_2H + NH_4Br + HBr.$$

Nur 15 Proc. des Benzylcyanids werden durch Brom in das Acetimidbromid übergeführt; das Hauptproduct der Einwirkung von Brom auf das Cyanid ist das in Aether lösliche, schon bei 150° sich zersetzende *Phenylbromacetonitril*, $C_6H_5CHBrCN$. Dieses Nitril geht leicht, z. B. beim Erhitzen auf circa 160 bis 170°, unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Dicyanstilben über; am glattesten erfolgt dieser Uebergang bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Cyankalium (1/3 Theil). Bei Anwendung eines Ueberschusses von Cyankalium bildet sich auch *Dicyandibenzyl* $C_{16}H_{12}N_2$, welches in Chloroform schwerer wie Dicyanstilben löslich ist und bei 214 bis 218° schmilzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Reduction von Dicyanstilben mit Natriumamalgam und mit Zink und Salzsäure (1). — Alkoholisches Kali wirkt auf *Phenylbromacetonitril* ungemein heftig ein; das Hauptproduct besteht aus *Stilbendicarbonsäureanhydrid (Diphenylfumarsäureanhydrid)* :



Mit kaltem alkoholischem Kali liefert Dicyanstilben *Stilbendicarbonimid* (Diphenylfumarimid), welches seinerseits durch Kochen

(1) JB. f. 1880, 898.

mit Alkalien sehr leicht in *Stilbendicarbonsäureanhydrid* übergeht. Es hat die Eigenschaften einer schwachen Säure und liefert ein krystallisirbares Silbersalz. — *Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid,* $C_{16}H_8O_3(NO_2)_2$, wird durch Auflösen des Anhydrids in kalter rauchender Salpetersäure und durch Eingiefsen dieser Lösung in Wasser als gelber Niederschlag erhalten. Es löst sich leicht in Chloroform, beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt es als Firnifs. Es erweicht bei 73°; in Alkalien ist es leicht löslich; durch Kaliumpermanganat wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Durch Kochen mit Zinnchlorür kann die Dinitroverbindung in eine Amidosäure übergeführt werden, die in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist, sich dagegen sowohl in Alkalien als in starken Säuren unter Bildung von Salzen löst. Diese Säure schmilzt bei 280°; aus alkalischen Lösungen wird sie durch Essigsäure als feines gelbes Pulver abgeschieden, welches zum Theil aus mikroskopischen, achtseitigen Tafeln besteht.

F. Gräff (1) erhielt beim Eintragen von rohem *Naphtonitril* in ein kaltes Gemisch von 200 ccm Salpetersäure mit dem spec. Gewicht von 1,33 und 50 ccm einer solchen vom spec. Gewicht 1,48 sowie nachfolgendem Erwärmen neben Mononitronaphtoësäure (2), welche dabei in Lösung geht, einen Rückstand, der aus einem Gemenge von Nitronaphtonitrilen bestand. Dieses zerlegte sich durch fractionirte Krystallisation mittelst Aether in Substanzen von den Schmelzpunkten 100°, 148 bis 149° und 205°, von denen die bei der letzteren Temperatur schmelzende, in Aether am schwierigsten lösliche, ein *Mononitronaphtonitril* $C_{10}H_6(NO_2)CN$ darstellt. Dasselbe löst sich in Alkohol sowie Eisessig leicht, sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwierig in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff; aus Aether krystallisirt es in feinen weifsen, baumartig gruppirten kleinen Nadeln. Es sublimirt in citronengelben Krystallflittern. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130° geht dieses Nitril in

(1) Ber. 1881, 1068. — (2) JB. f. 1870, 704; f. 1872, 571.

Mononitro-α-naphtoësäure (1), welche allerdings bei 238° schmolz, über, die aber mit der von Ekstrand (1) erhaltenen Säure durch den Schmelzpunkt des Aethyläthers (93°) als identisch sich erwies.

A. Haller (2) theilt einige Umsetzungen des *Cyancamphers* (3) mit. Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° mit 10 Thl. concentrirter Salzsäure geht Cyancampher in Salmiak, Campher und Kohlensäure über. Seine alkoholischen Lösungen färben sich nach und nach gelb, unter Bildung von Blausäure; dampft man dieselben alsdann ein und zieht den zähflüssigen Rückstand mit Sodalösung aus, so wird von dieser *Camphinsäure* (4) aufgenommen. Haller giebt für diese Zersetzung nachstehende Gleichung : $C_{10}H_{15}CNO + H_2O = HCN + C_{10}H_{16}O_2$. Ebenso verhalten sich alkoholische, mit Alkali versetzte Lösungen. Durch oxydirende Agentien wird Cyancampher unter Bildung von Blausäure in *Camphersäure* $C_{10}H_{16}O_4$ übergeführt.

Nach Fr. Berger (5) entsteht beim Erhitzen von *Acetamid* (1 Mol.) mit *Phenylcyanamid* (1 Mol.) nicht *Phenylacetylguanidin*, sondern es bilden sich verschiedene complicirt zusammengesetzte Substanzen. Wird das Gemenge von Acetamid und Phenylcyanamid 2 bis 3 Stunden bis zum Sieden erhitzt, so löst sich das Acetamid mit dunkelrother Farbe im Cyanamid auf, Ammoniak entweicht und kohlensaures Ammoniak sublimirt. Beim Erkalten färbt sich die Masse grüngelb und erstarrt strahlig-krystallinisch; sie besteht im Wesentlichen aus drei Substanzen. Die eine ist in Alkohol so gut wie unlöslich; von concentrirter Salzsäure wird sie aufgenommen, aber schon durch Wasser aus dieser Lösung abgeschieden; aus alkoholischer Salzsäure krystallisirt sie in flachen Nadeln, die zu perlmutterglänzenden Schuppen vereinigt sind und die bei 292° noch nicht schmelzen. Die zweite Substanz wird aus der alkoholischen Lösung durch Salzsäure in Form eines *Chlorhydrats* $C_{18}H_{18}N_5Cl$

(1) Ekstrand, JB. f. 1879, 728. — (2) Compt. rend. **92**, 72. — (3) JB. f. 1878, 644. — (4) JB. f. 1872, 473, 568; f. 1876, 608; f. 1877, 799; f. 1878, 647; f. 1879, 724. — (5) Ber. 1881, 1256.

abgeschieden, welches aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in weifsen, bei 240 bis 264° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann. Die entsprechende Base, bei deren Darstellung ein Ueberschufs an Natronhydrat vermieden werden mufs, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei 232 bis 234° schmelzen und welche die Formel $C_{18}H_{17}N_3$ besitzen. Eine dritte, löslichere, basische Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden.

A. Haller (1) hat gefunden, dafs bei der Einwirkung von Cyan sowohl auf Natriumcampher wie auch auf Natriumborneol sich *Cyansäureborneoläther* $CNOC_{10}H_{19}O_2$ bildet (2). Man leitet Cyan bis zur Sättigung in die mit Natrium behandelte Toluollösung von Campher. Dann entfernt man durch Waschen mit Wasser das Cyannatrium, durch Schütteln mit Natronlauge den Cyancampher. Die rückständige Lösung befreit man nun durch Destillation vom Toluol und einem Theil des Camphers und zieht dann den zähflüssigen, nicht übergegangenen Theil mit heifsem Wasser aus. Beim Abkühlen scheidet sich aus letzterem das Cyansäureborneol in Form seideglänzender Nadeln aus. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Borneol in Toluol gelöst, mit $^1/_{10}$ Thl. Natrium behandelt und dann die Flüssigkeit mit Cyan gesättigt wird. Nach dem Waschen mit Wasser destillirt man bis 140 bis 150° und behandelt dann den Rückstand zur Extraction des Cyansäureäthers mit kochendem Wasser. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in derben klinorhombischen Prismen von 4°44′22″ Neigung (m : m 82°18; p : o 147°4; p : e 142°25; p : m 93°7′; m : o 114°32′; b : h = 1 : 0,51797; beobachtete Formen : pm, pm $o^1 \frac{e^1}{2}$, $pmg^1o^1 \frac{e^1}{2}$. Hemiëdrische Flächen finden sich fast nur links, sehr selten rechts). Die Krystalle sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich; die alkoholischen Lösungen drehen das polarisirte Licht nach rechts, und zwar je nach dem verschiedenen Ursprung der Verbindung ver-

(1) Compt. rend. 92, 1511. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 643.

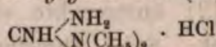
schieden stark. Aus Campher erhaltene Aether gaben folgende Zahlen : $[\alpha]_D = 24^0 42'$, $[\alpha]_D = 22^0 10'$; Borneole von $[\alpha]_D = 13^0 13'$ und $[\alpha]_D = 9^0 4'$ lieferten Aether von $[\alpha]_D = 32^0 55'$ und $[\alpha]_D = 33^0 39'$. — Der Cyansäureborneoläther giebt 1) beim Schmelzen mit Kalihydrat : *Camphol*, Ammoniak und Kaliumcyanat; 2) beim Erhitzen mit der theoretischen Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung : *Borneol* und Kaliumcyanat; 3) mit trockenem Chlorwasserstoff : Salmiak und wahrscheinlich ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$; 4) beim Erhitzen auf 200 bis 210° : Borneol und Cyanursäure. Der Aether schmilzt bei 115° und sublimirt sehr leicht.

E. Erlenmeyer (1) stellte zwei *Dimethylguanidine* dar : ein unsymmetrisches aus *Dimethylammoniumchlorid* und *Cyanamid* und ein symmetrisches aus *Methylamin* und *Jodcyan*. Das *salzs. Salz* des ersteren besteht aus rhombischen, luftbeständigen Krystallen, das des letzteren ist zerfliefslich. Die *Chloroplatinate* sind beide triklin, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Winkelverhältnisse, der Spaltbarkeit und der optischen Eigenschaften. — Von den *Diäthylguanidinen* konnte nur das unsymmetrische erhalten werden; sein luftbeständiges salzs. Salz und sein Chloroplatinat krystallisiren klinorhombisch. — Aus *o-Toluidinchlorhydrat* und *Cyanamid* läfst sich in guter Ausbeute *o-Toluidinguanidin* gewinnen.

K. Haushofer (2) untersuchte einige *Guanidinverbindungen* krystallographisch. *Salzs. Dimethylguanidinplatinchlorid* (symmetrisches) $\left[CNH\langle{}^{NHCH_3}_{NHCH_3} . HCl\right]_2PtCl_4$ krystallisirt triklin. a : b : c = 1, 2115 : 1 : 0,7609; $\alpha = 90^0 22'$, $\beta = 110^0 20'$, $\gamma = 90^0 5'$. Es bildet tafelförmige, seltener dickprismatische Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats und monoklinem Ansehen. Beobachtete Flächen : $\infty \breve{P} \infty (100)$, $\infty \bar{P} \infty (010)$, P′(111), ′P(1̄11), ,P(11̄1̄), P,(1̄11̄), ∞P̄′, 1/2(210), ∞′,P̄ 1/2(21̄0), P̆∞(101). Das Prisma ist selten vorhanden, die Pyramide gewöhnlich nur in den Flächen (11̄1) und (111) vertreten, die Tetartopyramide

(1) Ber. 1881, 1868. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 130 bis 134.

$(1\bar{1}\bar{1})$ wurde nur an einem Krystall gefunden. Gemessene Winkel : (111):(100) = 50°26′; (100):(010) = 89°56; (111):(010) = 61°57′; $(1\bar{1}1)$:(010) = 117°34′; $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$ = 76°32′. Die Krystalle sind nach (010) vollkommen spaltbar. — *Salzs. Dimethylguanidin* (asymmetrisches) $CNH\langle^{NH_2}_{N(CH_3)_2} . HCl$ ist rhombisch. a : b : c = 0,8616 : 1 : ? Es zeigt grofse farblose Krystalle der Combination 0 P (001), ∞ P (110), die meist tafelförmig sind durch Vorwalten eines Flächenpaars von ∞ P und nach der Basis hin vollkommen spaltbar. Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoïd ∞ $\breve{P}$ ∞ (010), die erste Mittellinie die Verticalaxe. Die Krystalle besitzen eine positive Doppelbrechung. Winkel : (110):$(1\bar{1}0)$ = 81°30′; (110):(001) = 90°0′. — *Salzs. Dimethylguanidinplatinchlorid* (asymmetrisches) $[CNH(NH_2)N(CH_3)_2 . HCl]_2PtCl_4$ krystallisirt triklin. a : b : c = 0,9412 : 1 : 0,6779; α = 90°55′; β = 90°20′; γ = 90°4′. Flächen : ∞ P,′ (100), ∞ ,′P $(1\bar{1}0)$, ∞ $\bar{P}$ ∞ (100), ∞ $\breve{P}$ ∞ (010), P′ (111), ′P $(1\bar{1}1)$, ,P $(1\bar{1}\bar{1})$, 2 ,$\breve{P}$′ ∞ (021), 2 ′$\breve{P}$, ∞ $(02\bar{1})$, 0 P (001). Die Krystalle sind ziemlich gut spaltbar nach der basischen Fläche (001), glasglänzend und von der Farbe des Kaliumdichromats. Winkel (110):(001) = 89°8′, $(1\bar{1}0)$:(001) = 90°22′, (110):$(1\bar{1}0)$ = 86°22′, (010):(110) = 46°42′, (111):(010) = 60°40′. — *Salzs. Diäthylguanidin* (asymmetrisches) :



$$CNH\langle^{NH_2}_{N(CH_5)_2} . HCl$$

erscheint im monoklinen Krystallsystem. a : b : c = 0,9601 : 1 : 0,7487; β = 63°59′; es bildet farblose, kurzsäulenförmige Krystalle der Combination ∞ P (110), 0 P $(00\bar{1})$, P ∞ (011). Die Flächen sind spiegelnd, aber gewöhnlich sehr ungleichmäfsig entwickelt. Winkel : (001):(110) = 70°36′, (110):$(1\bar{1}0)$ = 81°34′, (011):(001) = 33°56′. — *Salzs. Diäthylguanidinplatinchlorid* (asymmetrisches) $[CNH(NH_2)N(C_2H_5)_2 . HCl]_2PtCl_4$, aus dem vorigen Salz bereitet, stellt trikline kleine pommeranzengelbe Krystalle vor. a : b : c = 0,7889 : 1 : 0,5642. α = 90°21′, β = 92°50′, γ = 82°9′. Flächen : ∞ ,′P $(1\bar{1}0)$, ∞ P,′ (110), 0 P (001), P′ (111), ′P $(1\bar{1}\bar{1})$, ,P $(1\bar{1}1)$, P, $(11\bar{1})$ und ∞ $\breve{P}$ ∞ (010).

e Krystalle erscheinen gewöhnlich tafelförmig durch vorrschende Ausdehnung des Flächenpaars (1$\bar{1}$0). Winkel : $\bar{1}$0):(110) = 76°20′, (001):(1$\bar{1}$0) = 87°36′, (001):(110) 87°53′, (001):(111) = 39°35′, (001):(1$\bar{1}$0) = 43°19′. Der örper ist ziemlich deutlich nach (1$\bar{1}$0) spaltbar.

Urethane, Harnstoffe, Sulfo- (Thio-) Harnstoffe und Verwandtes.

Auf eine Bemerkung von R. Engel und A. Moitessier (1) er die Genauigkeit der Bestimmung der *Dissociation* von *moniumcarbonat* sei verwiesen (2).

W. Löbisch und A. Loofs (3) erhielten durch 24- bis stündige Digestion bei 55 bis 60° von alkoholfreiem *Natriumycerat* (4) mit *Schwefelkohlenstoff* (10 bis 15 Thle.) *Natriumycerinxanthogenat* $C_3H_5(OH)_2$-O-CS-SNa in Form eines harzigen orangegelben glänzenden Körpers, der bei 30° schmilzt, i 65° sich aufbläht und bei 160° braun wird. In Wasser löst r sich leicht zu einer sehr bald trübe werdenden Flüssigkeit; ether, Chloroform und Benzol lösen die Verbindung nicht, Schwefelkohlenstoff nur spurenweise; von verdünnten Säuren wird sie unter Bildung von Schwefel, Natriumsalz, Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich *Glycerinxanthogensäure* zersetzt, As wässerigem Glycerin, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff nnte dieses Xanthogenat eben so wenig erhalten werden, wie s alkoholhaltigem Natriumglycerat und Schwefelkohlenstoff. letzterem Falle bildet sich eine hellgelbe, zerfliefsliche Subs von der Formel $C_4H_7O_3S_2Na$, C_2H_5OH. Die Lösung des riumglycerinxanthogenats giebt mit Bleisalzen purpurrothe, t Silbersalzen schwarze, mit Quecksilbersalzen hellgelbe Nie-

(1) Compt. rend. 93, 899. — (2) Vgl. diesen Bericht, Isambert. — ien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 261; Monatsh f. Chem. 1881, 372. — . f. 1872, 325.

derschläge, die sich allmählich schwärzen. Der braunrothen *Kupferverbindung* kommt die Formel $C_8H_{14}O_6Cu_2S_4$ zu. — *Natriumphenylat* reagirt auf *Schwefelkohlenstoff* unter Bildung eines gelben, krystallisirenden Productes; *Natriumäthylat* und *Schwefelkohlenstoff* vereinigen sich zu Xanthogenat.

W. Schmid (1) erhielt beim Einleiten von trockenem *Chlor* in *Urethan*, welches auf 90 bis 100° erwärmt war, neben Chlorammonium und Kohlensäure *Dichloräthylidenurethan* (2), $C_8H_{14}N_2Cl_2O_4$, dessen Schmelzpunkt Er zu 122° angiebt. Die Reaction verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen; zuerst entsteht Dichloraldehyd, $C_3H_7NO_2 + Cl_6 = C_2Cl_2H_2O + COCl_2 + NH_4Cl + HCl$ und dieser vereinigt sich mit Urethan unter Wasseraustritt zu Dichloräthylidenurethan, $2\,C_3H_7NO_2 + C_2Cl_2H_2O = C_2H_2Cl_2{=}(\text{-}NHCOOC_2H_5)_2 + H_2O$. Auf Aethylidenurethan (3) wirkt Chlor unter Bildung von *Monochloräthylidenurethan* (4), $CH_2ClCH(NHCO_2C_2H_5)_2$ ein. Ueberläfst man ein Gemisch von *Aldehydammoniak* $CH_3CH(NH_2)(OH)$ und *Chlorkohlensäureäther* bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage sich selbst, so löst sich zuerst das Aldehydammoniak auf und dann erstarrt die Lösung unter Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei von Aethylidenurethan. Erst bei höherer Temperatur verläuft die Umsetzung in der von Wilm und Wischin (5) angegebenen Weise, wonach Urethan, Aldehyd und Salzsäure entstehen.

L. Liebermann (6) veröffentlicht ausführlich Untersuchungen über *Thiohydantoïne* und *Thiurethane*, welche zum Theil schon früher im Jahresbericht besprochen sind (7). Nachzutragen bleibt das Folgende: Die von Jäger dargestellte *Monophenylthiohydantoïnsäure* $C_9H_{11}N_2SO_2$ löst sich unter Entwicklung von Ammoniak in Natronlauge; aus dieser Lösung scheiden Säuren eine bei 112 bis 115° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{19}N_3S_2O_4$ ab. — *Phenylthiourethan* giebt, mit *Alkohol* und *Salzsäure* auf

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 120. — (2) JB. f. 1874, 792; vgl. auch JB. f. 1870, 399; f. 1872, 280. — (3) JB. f. 1874, 505. — (4) JB. f. 1874, 793. — (5) JB. f. 1868, 499. — (6) Ann. Chem. **207**, 121. — (7) JB. f. 1879, 357; f. 1880, 405, 427, 428.

150° erhitzt, unter noch nicht näher bekannten Umständen geringe Mengen von Diphenylthioharnstoff. — *Phenylsenföl* und *Chloressigsäure* reagiren, bei Abwesenheit von Alkohol und Aether, bei 150° unter Verharzung auf einander; bei 120° bildet sich eine Verbindung C_8H_8NOCl vom Schmelzpunkt 134°. — Phenylthiourethan wird auch von warmem Ammoniak gelöst; es schmilzt in reinem Zustande bei 71 bis 72°. — Alkalien verseifen die Phenylthiourethanäther zu Mercaptanen und Harnstoffen. In concentrirter Salzsäure lösen sich diese Aether auf; beim Erwärmen mit derselben entstehen Alkylchloride und Phenylsenföl. — *p-Tolylthiourethan* $C_7H_7N{=}C(SH)(OC_2H_5)$ besteht nach Arzruni (1) aus weichen, biegsamen, asymmetrischen Krystallen. [a : b : c = 1,6696 : 1 : 0,6436; α = 86°51; β = 70°21'; γ = 91°16'. Beobachtete Flächen : (110) (1$\bar{1}$0) (100) (001) (010); gemessen : 1$\bar{1}$0 : 100 = 57°25'; 110 : 100 = 75°44'; 001 : 100 = 70°23'; 001 : 110 = 77°7'; 001 : 111 = 35°41'. Vollkommen spaltbar zu (111), welche Fläche starken Glanz hat.] — *o-Tolylthiourethan* schmilzt bei 67 bis 68°.

J. Herzig (2) beobachtete, daſs sich beim Erhitzen von Harnstoff neben Biuret auch *cyanurs. Biuret* $C_3H_3N_3O_3 . C_2H_5N_3O_2$ bildet. Dasselbe ist schwerer in Wasser löslich wie Biuret und krystallisirt in wasserfreien Nadeln. Durch Barytwasser wird es in seine Componenten gespalten; erhitzt man die Verbindung mit der 5- bis 6 fachen Menge Baryt mehrere Stunden auf 160°, so findet sich die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak wieder; *cyanurs. Harnstoff* $C_3H_3N_3O_3 . CN_2H_4O$ liefert bei dieser Zersetzung nur $^2/_5$ seines Stickstoffs als Ammoniak (3). Durch unterbromigs. Natron werden aus dem cyanurs. Harnstoff $^2/_5$ des Stickstoffs, aus dem cyanurs. Biuret wird $^1/_3$ desselben als Ammoniak entwickelt. Beim Biuret selbst werden unabhängig von der Concentration der Lösungen $^2/_3$ des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt (4). — Eine von Finkh für cyanurs. Harn-

(1) JB. f. 1879, 359. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 283; Monatsh. f. Chem. 1881, 410. — (3) JB. f. 1862, 363. — (4) Dieſs hat bereits Fenton nachgewiesen; vgl. JB. f. 1878, 352; f. 1879, 312.

stoff angegebene Reaction mit Kupferoxyd und Kalilauge konnte Herzig mit der aus Harnstoff und Cyanursäure dargestellten Verbindung nicht erhalten, wohl aber mit cyanurs. Biuret.

J. Herzig (1) hat verschiedene Zersetzungen der *Trigensäure* untersucht und ist geneigt, vor allem da diese Säure sich gegen unterbromigs. Natron fast ganz indifferent verhält, derselben nachstehende Constitutionsformel zu geben : CH_3CH=|-NH-CO-NH-CO-NH-|. Beim Erhitzen mit Barythydrat und Wasser auf 150 bis 160° bilden sich aus der Trigensäure fast nur Kohlensäure und Ammoniak, neben sehr geringen Mengen gelber organischer Substanz. Beim Oeffnen der Röhren ist auch Pyridingeruch wahrnehmbar. Die trockene Destillation der Trigensäure liefert carbamins. Ammoniak, ein unlösliches Sublimat und Basen der Pyridinreihe. Es konnte ein Salz von der Zusammensetzung des *Collidingoldchlorids* $C_8H_{11}N$, HCl, $AuCl_3$ isolirt werden, welches dem aus synthetischem Collidin erhaltenen sehr ähnlich war (2). Das erstere erweicht bei 65° und schmilzt bei 70 bis 73°; das letztere erweicht ebenfalls bei 65° und schmilzt bei 69 bis 71°; beide fallen aus concentrirten Lösungen ölig aus. In geringer Menge bilden sich neben Collidin auch andere Homologe des Pyridins. — Wird Trigensäure mit Jodmethyl und Methylalkohol circa 4 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, so entstehen Kohlensäure, Jodammonium, Methylaminjodhydrat und eine harzige braune Masse. Ganz ähnlich überdiefs verhalten sich *Biuret* und *Harnstoff* gegen *Jodmethyl* und *Methylalkohol*. — Bei 150° spaltet verdünnte Salzsäure mehr als $^2/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak aus der Trigensäure ab (3). — Rauchende Salpetersäure ebenso Brom und Wasser bei 160°, oxydirt die Trigensäure zu Kohlensäure, Ammoniak und Cyanursäure. — Trigensäure krystallisirt wasserfrei.

E. F. Herroun (4) fand, dafs *Ammoniumcyanat*, -nitrat, nitrit, -carbonat Kohlensäure und Wasser bilden, wenn

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 271; Monatsh. f. Chem. 1881, 398; vgl. JB. f. 1870, 615. — (2) JB. f. 1870, 803. — (3) Die Flüssigkeit fluorescirt grün, die Trigensäure ist stark gebräunt. — (4) Chem. Soc. J. **39**, 471; Monit. scientif. [3] **11**, 1056.

Luft, die mit Ammoniak und Benzoldämpfen oder Acetylen oder Aethylen beladen ist, über ein schwach rothglühendes Platindrahtnetz streicht. Die beste Ausbeute an *Harnstoff*, in welchen sich das primär entstehende Ammoniumcyanat verwandelt, erhielt Herroun bei Anwendung einer Glaskugel mit vier Ansätzen. Der erste stand mit einer wassergefüllten Waschflasche und einem Aspirator in Verbindung, durch den zweiten und dritten trat die mit Benzol und Ammoniak beladene Luft, durch den vierten trockene Luft ein. Die Platindrahtnetze lagen im zweiten und dritten Ansatz dicht an der Kugel. Sobald die Menge des zugeführten Benzols eine beträchtliche ist, entstehen fast nur Kohlensäure und Wasser. Der Harnstoff enthält Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat (wenn das Benzol mit Schwefelkohlenstoff verunreinigt ist) und eine in Aether lösliche, harzige Substanz, welche die Fällung des Harnstoffs durch Oxalsäure verhindert. Bei Anwendung von Aethylen ist die Ausbeute an Harnstoff sehr gering, ebenso, wenn das Platinnetz durch Platinmohr, platinirten Asbest oder platinirte Kohle ersetzt wird.

Nach Fr. Kaufmann (1) entsteht aus *Phenyläthylharnstoffchlorid*, $(C_2H_5)(C_6H_5)N\text{-}COCl$, und *Diphenylamin* derselbe *Triphenyläthylharnstoff*, Schmelzpunkt 80°, wie aus *Diphenylharnstoffchlorid* und *Aethylanilin* (2). Hiernach scheint Kaufmann sich für berechtigt zu halten, auf die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffvalenzen zu schliefsen.

P. Groth (3) hat die Krystallmessungen Fock's von *Methylphenylharnstoffchlorid*, $ClCON(C_6H_5)(CH_3)$, und *Diphenyldimethylharnstoff*, $CO(NCH_3 . C_6H_5)_2$, ausführlicher mitgetheilt. Den früheren Angaben (4) ist Folgendes nachzutragen. Für das Harnstoffchlorid ist (110):(1$\bar{1}$0) = 78°38′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 42°20′; deutliche Spaltbarkeit nicht vorhanden; optische Axenebene (001); erste Mittellinie Axe b. — Bei dem Diphenyldimethylharnstoff ist beobachtet (110):(1$\bar{1}$0) = 86°30′; (110):(001) = 65°18′; ($\bar{1}$01):

(1) Ber. 1881, 2185. — (2) JB. f. 1876, 755. — (3) Zeitschr. Kryst. 5, 310. — (4) JB. f. 1879, 344.

(001) = 73°32; keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

W. Michler und A. Zimmermann (1) erhielten *m-Phenylenharnstoff* durch Sättigen einer Lösung von *m-Phenylendiamin* in Chloroform mit *Chlorkohlenoxyd*. Der Harnstoff, C_6H_4[-NH-CO-NH-], besteht aus einem weifsen, amorphen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslichem Pulver. — *Benzidinharnstoff*, CO[-NH-C_6H_4-C_6H_4-NH-], konnte durch Sublimation im Kohlensäurestrom und Auskochen mit Alkohol in ziemlich reinem Zustande erhalten werden; auch er ist amorph und unlöslich; bei 250° bräunt er sich; über 300° sublimirt er unter partieller Zersetzung. — *p-Amidodimethylanilin* und *Chlorkohlenoxyd* geben einen Harnstoff von folgender Formel: CO[NHC_6H_4N$(CH_3)_2$]$_2$. Derselbe ist in Wasser fast unlöslich; von Salzsäure wird er gelöst und kann aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt werden; aus Alkohol krystallisirt er in kleinen Nadeln, die bei 246° schmelzen. Das *Chloroplatinat*, CO[NHC_6H_4N$(CH_3)_2$HCl]$_2$, $PtCl_4$, besteht aus einem orangefarbenen Niederschlag (2).

W. Michler und E. Keller (3) stellten durch Sättigen einer Lösung von *Triphenylguanidin* in Benzol mit *Chlorkohlenoxyd* *Triphenylguanidinharnstoff*, C_6H_5N=[-N(C_6H_5)-CO-N(C_6H_5)-], dar. Derselbe bleibt beim Verdunsten der vom salzsauren Triphenylguanidin getrennten Lösung als gefärbter, bald erstarrender Syrup zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in farblosen kleinen Tafeln erhalten, die bei 134° schmelzen. Gegen kochendes Wasser und siedende wässerige Salzsäure ist dieser Harnstoff beständig; beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur zersetzt er sich in Kohlensäure und Anilin. Anilin bewirkt beim Erhitzen Bildung von Carbanilid und Triphenylguanidin. Bei der trockenen Destillation liefert der Harnstoff Anilin und *Carbodiphenylimid*. — Wird die mit Chlorkohlenoxyd übersättigte Benzollösung von Triphenylguanidin mit wässeriger Salzsäure versetzt und dann zum

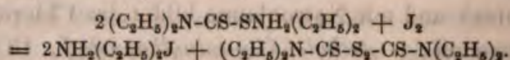
(1) Ber. 1881, 2177. — (2) JB. f. 1879, 346. — (3) Ber. 1881, 2181.

ieden erhitzt, so scheidet sich nach und nach eine Substanz b, die aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° rystallisirt und welche vielleicht aus einem Hydrat des Guanidinarnstoffs besteht. — Aus *Aethylendiphenyldiamin*, $C_2H_4(NHC_6H_5)_2$, rurde in analoger Weise *Aethylendiphenylharnstoff*, $CO[-N(C_6H_5)-CH_2-CH_2-N(C_6H_5)-]$, in Blättchen vom Schmelzpunkt 209° erhalten. Es gelang auch, ein gut krystallisirendes *Chlorid*, $CO[-N(C_6H_5)-C_2H_4-N(COCl)(C_6H_5)]_2$, zu isoliren. Dasselbe schmilzt bei 167° md geht dabei in den Harnstoff über (1). Auch beim Erhitzen mit Ammoniak und mit Natronlauge bildet das Chlorid Aethylendiphenylharnstoff. — *Aethylendi-p-toluylharnstoff*, $CO[-N(C_7H_7)-CH_2-CH_2-N(C_7H_7)-]$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Das entsprechende *Chlorid* schmilzt bei 155° und geht, wie das Phenylderivat, beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlorkohlenoxyd in den Harnstoff über.

M. Grodzki (2) erhielt gelegentlich der *Trennung* der *Aethylbasen* nach der Hofmann'schen Senfölreaction (3) eine unerwartet geringe Ausbeute von Monoäthylamin; den Grund davon fand Er darin, daſs das *Diäthylamin* auf *Aethylsenföl* unter Bildung von *Triäthylthioharnstoff*, $CS(NHC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, einwirkt. Zur Gewinnung des letzteren verfährt man folgendermaſsen. Das Basengemisch, durch Rectification schon vom gröſseren Theil der tertiären Verbindung getrennt, wird mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt und von demselben und dem Reste der tertiären Base durch Destillation befreit. Den Rückstand entschwefelt man nun mit Kupfersulfat und Natron und zieht nach der Filtration das Schwefelmetall mit Aether aus. Dieser nimmt den Triäthylthioharnstoff auf. Der neue Schwefelharnstoff destillirt unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 205° und schmilzt bei 26°. In Wasser ist er fast unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid liefert er Aethylsenföl, beim

(1) Hiernach kommt wahrscheinlich entweder dem Chlorid oder dem Harnstoff eine andere Constitutionsformel zu. — (2) Ber. 1881, 2754. — (3) JB. f. 1868, 652.

Schmelzen mit Kali Mono- und Diäthylamin; Natronlauge greift ihn fast gar nicht an. — Ferner beschreibt Grodzki Versuche zur Darstellung von Tetraäthylthioharnstoff aus *diäthylthiocarbaminsaurem Diäthylamin.* Dieser Körper läſst sich fast unzersetzt destilliren; auch das Entschwefeln desselben mit Metalloxyden liefert nicht den Harnstoff, sondern Diäthylamin und das betreffende Metallsalz der Diäthylthiocarbaminsäure; durch Jod wird er in alkoholischer Lösung ganz quantitativ in *Tetraäthylthiouramdisulfür* übergeführt (1) :



$$2(C_2H_5)_2N\text{-}CS\text{-}SNH_2(C_2H_5)_2 + J_2$$
$$= 2NH_2(C_2H_5)_2J + (C_2H_5)_2N\text{-}CS\text{-}S_2\text{-}CS\text{-}N(C_2H_5)_2.$$

Diese Verbindung besteht aus farblosen, bei 70° schmelzenden Krystallen, die sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heiſsem Alkohol lösen. Von Salzsäure und Natronlauge wird sie nicht gelöst und nur wenig angegriffen; schmelzendes Kali spaltet aus ihr Diäthylamin ab. — *Triäthylthioharnstoff* vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung mit Jodäthyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus deren wässeriger Lösung durch Natronhydrat ein stark basisches Oel abgeschieden wird, welches Grodzki für *Tetraäthylthioharnstoff,* $CS(N(C_2H_5)_2)_2$, hält (2). Es siedet bei 216°, besitzt bei 15° das spec. Gewicht 0,9345, treibt Ammoniak aus dessen Salzen aus und liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid kein Senföl; schmelzendes Kali spaltet Diäthylamin ab (neben Monoäthylamin ?); Natronlauge ist ohne Einwirkung. Auch gegen rauchende Salpetersäure ist diese Verbindung sehr beständig.

F. Bamberger (3) empfiehlt für die Darstellung von *Guanylphenylthioharnstoff,* $C_8H_{10}N_4S$, der Mischung von Guanidincarbonat und Senföl (4) absoluten Alkohol zuzufügen; die Ausbeute an Guanylthioharnstoff wächst dadurch um 15 bis 20 Proc. Ist der Alkohol jedoch nicht wasserfrei, so entsteht gleichzeitig *Diphenylthioharnstoff,* $CS(NHC_6H_5)_2$; dieser bildet

(1) JB. f. 1873, 773. — (2) Wahrscheinlich ist dasselbe $(C_2H_5)_2N\text{-}C(=NC_2H_5)\text{-}S\text{-}C_2H_5$. — (3) Ber. 1881, 2638. — (4) JB. f. 1880, 424.

sich fast ausschliefslich, wenn der Alkoholgehalt unter 68 Proc. sinkt oder wenn man der Mischung nur Wasser hinzufügt. In geringen Mengen treten bei dieser Reaction, abgesehen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure (1), noch zwei nicht näher untersuchte Substanzen auf; die eine schmilzt bei 34°, krystallisirt in glasglänzenden Prismen und besitzt saure Eigenschaften; die andere schmilzt bei circa 195°, ist in Wasser leicht löslich und wird durch ammoniakalische Silbersolution sofort entschwefelt. Das kohlensaure Guanidin bleibt bei erwähnter Reaction fast unangegriffen; seine Wirkungsweise erklärt Bamberger wie folgt. Zuerst vereinigt es sich mit dem Senföl zu Phenylguanylthioharnstoff; dieser zerfällt durch kochendes Wasser in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Guanidin; das Anilin vereinigt sich mit dem Senföl zu Diphenylthioharnstoff; das Guanidin veranlafst von Neuem, bis zum Verschwinden des Senföls, die Bildung von Guanylphenylthioharnstoff u. s. w. Der letztere zersetzt sich überdiefs beim Kochen mit Phenylsenföl und Wasser oder Alkohol unter 75 Proc. in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Diphenylthioharnstoff und Ammoniak; beim Kochen mit Wasser zerfällt er zum Theil direct in seine Componenten, Phenylsenföl und Guanidin, von denen das letztere durch Wasser weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird; in geringem Grade jedoch nur, sobald sich kohlens. Guanidin bilden kann. — *Phenylsenföl* zerlegt sich mit verdünnten alkalischen Laugen in der Siedehitze zu Diphenylthioharnstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — *Diphenylthioharnstoff* besitzt nach Bamberger den *Schmelzpunkt* 153°.

Nach W. Will (2) reagiren *Chlorkohlenoxyd* (3) und *Thioharnstoffe* schon bei gewöhnlicher Temperatur und meist unter Wärmeentwicklung auf einander. — Fügt man zu *Thiocarbanilid*, welches in Benzol suspendirt ist, eine Lösung von Phosgen in Benzol hinzu, so tritt unter Wärmeentwicklung völlige Lösung ein, dann erfolgt eine starke Salzsäureentbindung und gleich-

(1) Und von sehr geringen Mengen von Mercaptan. — (2) Ber. 1881, 1485. — (3) Vgl. Paternò, JB. f. 1878, 228.

zeitig scheidet sich eine Gallerte ab, welche aus Carbanilid, Thiocarbanilid und Triphenylguanidin besteht. Beim Verdunsten der abfiltrirten Lösung bilden sich glasglänzende, bei 87° schmelzende Prismen von *Carbonylthiocarbanilid*, $S=C=[-N(C_6H_5)-CO-N(C_6H_5)-]$ oder $(C_6H_5)N=C=[-N(C_6H_5)-CO-S-]$ (1). Diese Verbindung löst sich leicht in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, nicht in Wasser. Beim Kochen mit Wasser, mit Natronhydrat sowie Salzsäure zerfällt sie in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Carbanilid; mit alkoholischem Ammoniak zersetzt sie sich zu Thiocarbanilid und Harnstoff, mit Anilin zu Carbanilid und Thiocarbanilid. Wird sie über die Schmelztemperatur erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlenoxysulfid und *Carbodiphenylimid*, $C(NC_6H_5)_2$ (2). — *Carbonylthiocarbtoluidid*, $C_{16}H_{14}N_2SO$, aus *Ditolylthioharnstoff* und *Chlorkohlenoxgd* dargestellt, schmilzt bei 116° und ähnelt in seinem Verhalten sehr der Phenylverbindung. Beim Erhitzen zersetzt es sich sehr leicht; schon bei längerem Trocknen im Wasserbad liefert es unter Entwicklung von Kohlenoxysulfid *Carboditolylimid*, $C(NC_7H_7)_2$, welches sich in Aether und Benzol leicht löst, gut krystallisirt, bei 60° schmilzt und über 230° unzersetzt destillirt. Beim Erwärmen mit Wasser, Salzsäure oder Natron geht es leicht in Ditolylharnstoff über. Anilin verwandelt es in ein *Phenylditolylguanidin*, $C_{21}H_{21}N_3$, eine in farblosen Nadeln krystallisirende Base. — Auch mit *Monophenylthioharnstoff*, *Diallylthioharnstoff* u. a. reagirt Chlorkohlenoxyd; auf Carbanilid wirkt es nicht ein, ebensowenig wie *Chlorkohlensulfid* auf *Carbanilid* und *Thiocarbanilid*. — Einen *tetrasubstituirten Thioharnstoff* darzustellen gelang nicht. Aus Aethylanilin und Schwefelkohlenstoff entstehen selbst bei Gegenwart von Kalihydrat und bei tagelangem Kochen keine bemerkenswerthen Mengen von *Diäthyldiphenylthioharnstoff*. — Mit *Jodmethyl* vereinigt sich *Thiocarbanilid* zu der Verbindung $C_{14}H_{14}N_2S,HJ$; die entsprechende Base krystallisirt gut,

(1) Will bevorzugt die letztere Formel. — (2) Weith, JB. f. 1874, 824; f. 1876, 749, 762.

schmilzt bei 110° und wird durch Alkalien sehr leicht in Carbanilid und Methylmercaptan zerlegt. Beim Erhitzen für sich zerfällt die Verbindung in Methylmercaptan und *Carbodiphenylimid*. Durch Salzsäure wird die Base erst bei 150° im geschlossenen Rohr angegriffen und dann in Anilin und Methylmercaptan gespalten. — Die entsprechende *Jodäthylthiocarbanilidverbindung*, $CSN_2H_2(C_6H_5)_2$, C_2H_5J, liefert eine bei 79° schmelzende Base, $C_{15}H_{16}N_2S$. — Werden *Methylenbromid* und *Thiocarbanilid* erwärmt, so verflüssigt sich Anfangs die Masse und erst nach einiger Zeit findet eine Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes wird durch Natronhydrat eine bei 136° schmelzende Base $C_{15}H_{14}N_2S$ abgeschieden, die aus Alkohol in irisirenden Blättchen krystallisirt. Will giebt ihr den Namen *Hydrosulfodiphenylhydantoïn* und drückt ihre Constitution durch die folgende Formel aus : $C_6H_5N{=}C{=}[\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(C_6H_5)\text{-}]$. Diese Verbindung ist gegen Säuren und Alkalien recht beständig; erst bei 200° wird sie im geschlossenen Rohr durch concentrirte Salzsäure angegriffen und in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und mercaptanähnlich riechende Körper zerlegt. — *Hydrosulfoditolylhydantoïn* schmilzt bei 115° und ist ebenso beständig wie das Phenylderivat; beide destilliren unzersetzt. — Aehnlich wie Aethylenbromid wirkt *Propylenbromid* auf *Thiocarbanilid*; auch *Glycolchlorhydrin* vereinigt sich leicht mit letzterem.

Auch B. Rathke (1) hat Derivate der Verbindung, welche sich durch Vereinigung von *Jodäthyl* und *Thiocarbanilid* bildet, studirt. Das Additionsproduct stellt Er durch mehrstündiges Digeriren der Componenten am Rückflufskühler, unter Zusatz von etwas Alkohol, dar. Aehnlich wie Jodäthyl verhält sich Bromäthyl. Aus der wässerigen Lösung der auf diese Weise erhaltenen Salze wird durch die gerade hinreichende Menge von Natriumcarbonat die Basis $C_{15}H_{16}N_2S$ als bald erstarrendes Oel abgeschieden. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die nach Rathke bei 73° schmelzen und in Wasser nicht,

(1) Ber. 1881, 1774.

in Alkohol und den meisten Säuren leicht löslich sind. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in leicht löslichen, anscheinend rhombischen Krystallen; das *Bromhydrat* und *Jodhydrat* sind in Wasser bedeutend schwerer löslich; letzteres krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. In Alkohol ist es sehr leicht löslich; seine Lösungen — und auch das feste Salz selbst — verändern sich sehr leicht, besonders beim Erwärmen, unter Bildung eines *Polyjodids*. — Das *salpetersaure* Salz krystallisirt in dünnen Prismen, das *schwefelsaure* in kugelig vereinigten Nädelchen. Das *Chloroplatinat*, $2(C_{15}H_{16}N_2S, HCl), PtCl_4, 2H_2O$, ist sehr schwer löslich; es schmilzt in kochendem Wasser. — In verdünnter Essigsäure löst sich die Base nur schwer; die Lösungen ihrer Salze zersetzen sich beim Erwärmen zum Theil. Die alkoholische Lösung der Base giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat einen weifsen, selbst beim Kochen sich nicht schwärzenden Niederschlag; Bleiacetat verursacht in alkoholischer Lösung eine Abscheidung von Bleimercaptid. Durch alkoholisches Ammoniak wird die Base bei 120° in Mercaptan und *Diphenylguanidin* gespalten; alkoholisches Kali verursacht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade Bildung von Mercaptan und *Diphenylharnstoff*. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Base nicht merklich angegriffen; Chlor und Brom reagiren auf das Chlor- resp. Bromhydrat unter Entstehung von Aethylsulfonsäure und von chlor- resp. bromhaltigen Körpern, die aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt werden können. — Der gewöhnliche *Thioharnstoff* giebt mit Kupferchlorid eine weifse, schwerlösliche, in verfilzten Nadeln krystallisirende Verbindung, die beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer und eine leicht lösliche, farblose, gut krystallisirende, kupferhaltige Substanz liefert, welche von Schwefelwasserstoff nicht mehr angegriffen wird.

E. Mulder (1) erhitzte *Uramil* (2) (1 Thl.) mit Brom (6 Thl.) 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf ca. 85° und erhielt ein Product, dem Er folgende Constitutionsformel zuzuschreiben

(1) Ber. 1881, 1060. — (2) JB. f. 1858, 311.

geneigt ist : NHBr-CH=(-CO-NH-CO-NH-CO-). Nach dem Trocknen im Aetzkaliexsiccator und schliefslich im Kohlensäurestrom bei 100° besitzt es eine orangerothe Farbe und giebt mit Wasser eine grünlich fluorescirende Flüssigkeit. Von Wasser wird es überdiefs nach und nach zersetzt; hierbei färbt sich die Lösung schwach blau. Aehnlich wie Wasser wirkt Alkohol. Chloroform und Aether nehmen die neue Verbindung nicht auf; im Kohlensäurestrom wird dieselbe bei 150° zersetzt; durch ätherisches Anilin und durch Ammoniak entstehen aus ihr purpurviolette resp. purpurrothe Massen; mit Schwefelharnstoff scheint keine Reaction stattzufinden; mit Harnstoff bildet sich keine Pseudoharnsäure; durch Cyan das Brom zu ersetzen gelang bei Anwendung von Cyankalium, Cyanwasserstoff und Cyan nicht. Schwefelwasserstoff macht schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Bromwasserstoff frei.

Harnsäure-Abkömmlinge.

Anschliefsend an die Arbeiten von Maly (1), Landgrebe (2) und Berger (3) hat R. Andreasch (4) die Einwirkung von *Cyan* auf *Methyl-* und *Dimethylthioharnstoff* untersucht. Leitet man in die gekühlte alkoholische Lösung der Monomethylverbindung andauernd Cyan, so scheiden sich aus der dunkelbraun werdenden Flüssigkeit grünliche Krystallschuppen aus, welche offenbar das Additionsproduct NH_2-CS-$NHCH_3$, $(CN)_2$ = CS[-N(CH_3)-C(NH)-C(NH)-NH-] repräsentiren. Dampft man nun das Ganze mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene und zieht die concentrirte wässerige Lösung des krystallinischen Rückstandes mit Aether

(1) JB. f. 1868, 666. — (2) JB. f. 1877, 344; f. 1878, 350. — (3) JB. f. 1879, 335. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 83, 917; Monatsh. f. Chem. 1881, 276.

aus, so nimmt dieser *Methylthioparabansäure (Oxalylmethylthioharnstoff)*, CS[-N(CH_3)-CO-CO-NH-], auf. Dieselbe löst sich in Wasser mit saurer Reaction, krystallisirt in langen, sehr dünnen Blättchen von hochgelber Farbe, ist in Alkohol leicht löslich, sublimirt fast unzersetzt und schmilzt bei 105°. Durch Erwärmen mit Silbernitratlösung wird sie — vermuthlich unter vorhergehender Bildung einer Silberverbindung — entschwefelt und es entsteht *Methylparabansäure*, CO[-N(CH_3)-CO-CO-NH-](3). — Aus *Dimethylthioharnstoff* konnte in ähnlicher Weise *Dimethylthioparabansäure (Thiocholestrophan)*, CS[-N(CH_3)-CO-CO-N(CH_3)-] gewonnen werden. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Weingeist und Aether leicht und mit neutraler Reaction löslich; sie ist ähnlich gefärbt wie neutrales Kaliumchromat; aus Wasser krystallisirt sie manchmal in grofsen, sehr dünnen Tafeln, aus Aether in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen mit vorwaltender Entwicklung des Endflächenpaares 0P. Die Winkel an der Basis betragen nach Rumpf nahezu 71° und 109°. Sie schmilzt bei 112,5° und sublimirt fast unzersetzt. Durch Alkalien wird dieser Körper quantitativ in Oxalsäure und Dimethylthioharnstoff, durch in Wasser aufgeschlemmten kohlensauren Baryt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Dimethyloxamid, $CH_3NHCO \cdot CONHCH_3$, zerlegt. Beim Entschwefeln entsteht aus ihm *Dimethylparabansäure (Cholestrophan)* und zwar dieselbe, welche aus Caffeïn erhalten werden kann (1); sie krystallisirt nach Rumpf in Täfelchen von rhombischer Umgrenzung, deren Winkel 62,5° und 117,5 betragen. — Ferner theilt Andreasch zwei sehr scharfe Reactionen zum *Nachweis* von *Parabansäuren* (Parabansäure, Methyl und Dimethylparabansäure, Methyl- und Dimethylthioparabansäure, Allylthioparabansäure, Allylphenylthioparabansänre, Phenylallylparabansäure) mit. Wenn man eine Lösung von Parabansäure mit Bleizucker und einigen Tropfen Ammon versetzt, so entsteht ein flockiger Niederschlag von oxals. Blei, selbst wenn nur $^5/_{100}$ mg Parabansäure in 1 ccm gelöst sind. Wird de

(1) Vgl. diesen Bericht, Maly und Hinteregger.

Rohrzucker durch Chlorcalcium ersetzt, so erfolgt beim Kochen eine Ausscheidung von Calciumoxalat.

Nach E. Drechsel (1) löst sich frisch gefälltes, gut ausgewaschenes *Guanin* in concentrirtem, auf 30 bis 35° erwärmtem Ammoniak in geringem Maſse auf; beim freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks setzt sich das Guanin in mehr oder weniger deutlichen, scheinbar rhombischen Tafeln und Nadeln ab.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

G. Gustavson (2) hat im Anschluſs an die Untersuchungen über das Verhalten der aromatischen *Kohlenwasserstoffe* gegen Aluminiumbromid (3) auch dasjenige von Kohlenwasserstoffen der *Fettreihe* (4) untersucht. Letztere gehen unmittelbar keine Verbindung mit dem Bromid ein, sondern erfahren eine Zersetzung. Die zur Verwendung kommenden Kohlenwasserstoffe waren durch Fractionirung des *amerikanischen Petroleumäthers (Ligroïn)*, welches hauptsächlich das bei 67 bis 70° siedende Hexan lieferte, gewonnen, als auch stammten sie von dem *kaukasischen*, mittelst Schwefelsäure und Natronlauge gewonnenen Kerosin (5), als endlich bestanden sie aus dem Paraffin, das durch starkes Abkühlen aus *amerikanischem* Kerosin abzuscheiden war. Von den zwei Schichten, welche sich bildeten, wenn in die Kohlenwasserstoffe Bromaluminium gebracht und danach Bromwasserstoff eingeleitet wurde, zeigte sich die untere bei verschiedenen Versuchen mit dem gleichen Kohlenwasserstoff ziemlich gleichartig zusammengesetzt und zwar derart, daſs sie als *Verbindungen* von *Aluminiumchlorid* mit *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* (4) erschienen. Es spalten sich also die *gesättigten Kohlen-*

(1) J. pr. Chem. [2] 24, 44. — (2) Ber. 1881, 2619; Chem. Centr. 1881, 8 (Ann.). — (3) JB. f. 1878, 380; f. 1879, 369. — (4) Siehe JB. f. 1880, 4. — (5) JB. f. 1878, 1166.

wasserstoffe hierbei in Wasserstoff und ungesättigte; der hinzugeleitete Bromwasserstoff nimmt an der Reaction selbst in keiner Weise theil (obschon es Bromwasserstoff ist, welches diese bewirkt), nicht einmal bezüglich der Menge der entstehenden ungesättigten Verbindungen; auch läfst sich Bromwasserstoff in allen Fällen durch Bromäthyl mit der gleichen Wirkung ersetzen. Ferner wurde dargethan, dafs Zeit und Temperatur die Reaction beziehungsweise vervollständigen oder rascher beenden; Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 100 bis 110° wirkt am günstigsten. Die Kohlenwasserstoffe werden um so leichter angegriffen, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist. — Neben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die mit Bromaluminium in Verbindung bleiben, entstehen bei der Behandlung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit letzterem solche mit niederem Kohlenstoffgehalt. *Hexan* zerfällt z. B. bei der Reaction schliefslich in Aethylen und Butan, nachdem sich anfänglich Aethylbromid gebildet hatte (1).

M. Kutscheroff (2) zeigte an einigen Kohlenwasserstoffen der *Acetylenreihe*, dafs dieselben einer directen Addition von Wasser mittelst Bromquecksilber fähig sind und dadurch in Aldehyde beziehungsweise Ketone verwandelt werden können. Untersucht wurden *Acetylen*, *Allylen* und das aus käuflichem Amylen (Siedepunkt um 30°) dargestellte *Valerylen* vom Siedepunkte gegen 49°. Die ersteren Gase brachte man in einen Literkolben, in welchem sich in Wasser vertheiltes, pulverig-krystallinisches Bromquecksilber befand; es zeigte sich dabei, dafs das Allylen erheblich leichter als das Acetylen absorbirt wurde, welches letztere erst nach einigen Tagen in *Acetaldehyd* umgewandelt war, das mittelst der Ammoniakverbindung nachgewiesen wurde. Das Allylen ging in *Aceton* über, welches nach Reindarstellung in üblicher Weise durch die Verbindung mit saurem schwefligs. Natrium charakterisirt werden konnte. Das Valerylen liefs sich (zu 5 g) durch Erwärmen mit wenig Wasser und Bromquecksilber im Rohr auf 50 bis 60° während

(1) JB. f. 1880, 381. — (2) Ber. 1881, 1540.

einiger Stunden in ein *Keton* der Formel $C_5H_{10}O$ überführen, welches auch durch die Natriumdisulfitverbindung nachzuweisen war.

E. Fürst (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Unterchlorsäureanhydrid* auf *Aethylen* (nicht Unterchlorigsäureanhydrid, wie fälschlich JB. f. 1878, 371 berichtet ist) ausführlicher veröffentlicht. Die Gase wurden derart zusammengebracht, dafs Aethylen stets im Ueberschufs vorhanden war (anderseits erfolgen Explosionen), und zwar in einem Ballon, dessen ausgezogener Hals in eine Spitze endigte, die in ein untergestelltes, mit Eis gekühltes Kölbchen reichte. Der Ballon wurde mit Wasser gekühlt, die Unterchlorsäure aus chlors. Kalium und Oxalsäure mittelst mäfsig verdünnter Schwefelsäure entwickelt und dieselbe hierdurch zugleich mit Kohlensäure verdünnt. Das Aethylen trat aus einem Gasometer hinzu, nachdem es vorher durch Kalilauge geleitet und getrocknet war. Die entstehende *Monochloressigsäure* tropfte in das erwähnte Kölbchen. Vielleicht geht die Reaction derart vor sich, dafs anfänglich Monochloracetylchlorid entsteht, das sich später mit Wasser zu Monochloressigsäure und Salzsäure umsetzt ($C_2H_4 + 2 ClO_2 = CH_2ClCOCl + H_2O + O_2$).

A. Freund (3) giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, dafs durch Einwirkung von Natrium auf *Trimethylenbromür* (4) ungefähr beim Siedepunkte desselben sich *Trimethylen* bilde, das ein bei 164 bis 165° siedendes Bromür liefere. Mit Jodwasserstoff verbinde es sich zu normalem Propyljodid.

Sydney Young (5) hat vergebliche Versuche zur Darstellung von reinem *Amylfluorid* gemacht. Durch Einleiten von *Fluorwasserstoff* in *Amylen* erhielt Er eine nach mehrfachem Rectificiren zwischen 72 und 73° siedende Flüssigkeit, welche Glas angriff und sich als ein Gemenge von Fluorid und Amylen erwies.

(1) Ann. Chem. **206**, 78. — (2) JB. f. 1878, 371. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 677. — (4) JB. f. 1871, 407. — (5) Chem. Soc. J. **39**, 489.

J. Domac (1) berichtet des Eingehenden über das *Hexylen* aus Mannit (2). Die *Darstellung* dieses Kohlenwasserstoffs geschah nach folgender Vorschrift, einer Modification früherer Methoden. Für dieselbe brachte Er 50 g Mannit (1 Mol.) mit nur 75 g Jod (2 Mol. HJ), etwas gewöhnlichem Phosphor (um die Abscheidung von Jod zu verhindern) und 130 ccm Wasser in eine tubulirte Retorte, setzte unter gelindem Erwärmen noch Phosphor (zur vollständigen Ueberführung des Jodes in Jodwasserstoff) und endlich 25 g Mannit hinzu. Hiernach destillirte Er das entstandene Hexyljodür im Kohlensäurestrom ab, gab nun abermals 25 g Mannit sowie die überdestillirte Jodwasserstoffsäure in die Retorte und beendigte sodann die Destillation im Kohlensäurestrom mit der Vorsicht, daſs wenn der Retorteninhalt sich durch abgeschiedenes Jod färbte, etwas Phosphor hinzugesetzt wurde. Auf diese Weise lieſsen sich 100 g Mannit in einer Operation glatt zersetzen, so daſs die Ausbeute an Jodür 85 bis 95 Proc. betrug; als Nebenproduct entstand ein dickflüssiger hellgelber Körper, der in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich war. Aus dem Jodür wurde das *Hexylen* in üblicher Weise mittelst alkoholischen Kalis gewonnen. Dieses Hexylen zeigte sich in seinem Verhalten zu Chlorwasserstoff als ein einheitlicher Körper, da, nachdem es mit einer bei 0° gesättigten Lösung des Gases in einem Rohr eingeschlossen und dieses wochenlang an einem kühlen Orte hingestellt war, es in ein einziges *Monochlorhexan* $C_6H_{13}Cl$ überging, das bei 123,5° (uncorr.) siedete und ein spec. Gewicht von 0,871 bei einer Temperatur von 24° bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur hatte. Die Bildungsweise dieses Chlorderivats ist auch als zweckmäſsige *Darstellung*smethode zu empfehlen; die einheitliche Natur desselben beweist zudem, daſs das aus dem Mannit dargestellte *Hexylen* gleichfalls ein einheitlicher Körper ist. Letzteres erwies sich gegen Chromsäure ziemlich resistenzfähig, dagegen wurde es durch Kaliumpermanganat (in

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **73**, 1038. — (2) Vgl. namentlich JB. f. 1873, 337; f. 1874, 353; f. 1878, 415.

saurer oder alkalischer Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur sowie Salpetersäure bei einer Temperatur um 90° energisch oxydirt und zwar der Hauptsache nach zu normaler *Buttersäure* und Essigsäure neben Kohlensäure (1). Bei der Oydation mit Salpetersäure entstand aufserdem *Bernsteinsäure;* Propionsäure dagegen konnte nicht aufgefunden werden (2). — Das *Hexylen* vereinigt sich mit einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure allmählich zu einem *Chlorhydrin* $C_6H_{13}OCl$. Zur Reinigung kann dasselbe nach dem Waschen mit Wasser, worin es untersinkt, mit Dämpfen von diesem destillirt und danach über Chlorcalcium getrocknet werden. Es bildet ein farbloses Liquidum von nicht unangenehmem Geruch, das in Essigsäure gut, in Wasser fast nicht löslich ist; beim Erhitzen auf 140° unter Luftdruck wird es rasch zersetzt. Reducirt man das Hexylchlorhydrin mittelst Eisenfeile und Essigsäure (50 procentig) bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht *β-Hexylalkohol* vom Siedepunkte zwischen 136 und 138°, welcher bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in Buttersäure und Essigsäure übergiug. Demgemäfs kommt dem *Hexylen* aus Mannit folgende Structur*formel* zu : CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3.

L. Henry (3) hat sich von Neuem (4) mit dem *Dipropargyl* und seinen Verbindungen befafst. Zur *Reinigung* des Kohlenwasserstoffs destillirte Er die Kupferverbindung mit concentrirter Salzsäure (5), wobei indefs neben dem reinen Dipropargyl auch eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, unter 100° schmelzende, vielleicht *polymere* Verbindung entstand; diese erscheint anfänglich weifs, wird aber an der Luft roth. Auch wurde constatirt, dafs beim Erhitzen oder auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit eine Verharzung des Dipropargyls eintritt, welche auf einer Polymerisation zu beruhen scheint. — — *Tetrajodürdipropargyl* $C_6H_6J_4$ bildet sich am leichtesten aus Dipropargyl mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium oder auch

(1) Hecht, JB. f. 1878, 415 f. — (2) Chapman und Thorp, JB. f. 1866, 281. — (3) Ber. 1881, 399. — (4) JB. f. 1873, 342; f. 1874, 354; siehe auch JB. f. 1880, 125 (Berthelot u. Ogier). — (5) JB. f. 1873, 342.

direct mit Jod oder mit diesem in anderen Auflösungsmitteln (Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff). Aus der Jodkaliumlösung scheidet sich das neue Product sogleich aus; es wird mittelst Auswaschen mit Kalilauge oder Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, (worin es leicht löslich ist) gereinigt. Dieses Tetrajodürdipropargyl krystallisirt in quadratischen, glänzenden, harten, weifs bis gelblich gefärbten Prismen, die bei 113° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und sich bei weiterem Erwärmen unter Jodentbindung zersetzen. An der Luft ist der trockne Körper unveränderlich, seine Lösung in Schwefelkohlenstoff färbt sich indefs bei Gegenwart derselben allmählich violett; aus Alkohol und Aether, worin er nur wenig sich löst, fällt er in kleinen Nadeln aus. — Andere Jodide ($C_6H_4J_8$ oder $C_6H_4J_2$) aus dem obigen Product darzustellen, gelang nicht.

B. Sorokin (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Constitution des *Diallyls* ausführlicher mitgetheilt.

Th. Purdie (3) machte Mittheilungen über das *α-Isoheptan (Aethylamyl)* (4). Als zur Synthese des letzteren secundäres *Hexyljodid* mit einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl und Natrium auf 125° im verschlossenen Rohr erhitzt wurde, ergab sich als Hauptproduct *Hexylen* vom Siedepunkt 65 bis 66°. Indefs liefs sich das Heptan mittelst Isobutyljodid *synthetisch* bereiten. Zu dem Ende wurde Natracetessigäther mit diesem zusammengebracht, der erhaltene Isobutylacetessigäther (mit Kali) verseift, das Hauptproduct der Verseifung (*Methylisopentylketon*) durch Reduction in *Methylisopentylcarbinol* übergeführt, dieses (mit gasförmigem Jodwasserstoff) in das Jodid und letzteres endlich durch nascirenden Wasserstoff in das gewünschte α-Isoheptan verwandelt (5). Bei letzterer Operation wurde das Jodid in seinem doppelten Volum Alkohol aufgelöst, die Lösung auf Zinkfeile gegossen und nun mit kleinen Mengen concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt; endlich wurde das

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 1. — (2) JB. f. 1879, 361. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 464, 469. — (4) JB. f. 1873, 345. — (5) Vgl. Rohn, JB. f. 1877, 688.

Ganze erhitzt. Nach Zusatz von Wasser schied sich danach das rohe α-Isoheptan als Oel ab, welches durch Schütteln mit reiner Schwefelsäure und später solcher, der ein paar Tropfen Salpetersäure hinzugefügt waren, bis zur Farblosigkeit, gereinigt werden konnte. Die letzte Reinigung geschah mittelst Destillation über Natrium und Rectification. Der reine Körper siedet zwischen 89 und 90° (89,5°) unter 745 mm Druck, zeigt die für C_7H_{16} geforderte Dampfdichte nnd erwies sich mit dem Aethylamyl (1) im Uebrigen identisch. — *Diisobutylpinacon* (2) siedet nach Purdie, was im Anschlufs an obige Arbeit erwähnt werden mag, bei 268° und schmilzt bei 30°.

Nach Chrapowicki (3) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von *tertiärem Butyljodür* ein Kohlenwasserstoff der Formel C_8H_{18}, welcher bei 96 bis 97° schmilzt und zwischen 105 und 106° siedet. Nach der Ansicht von Lwow (4) dürfte derselbe *Hexamethyläthan* $C_2(CH_3)_6$ sein.

J. Tugolessow (5) beschreibt ein aus *Diamylen* erhaltenes *Tereben* $C_{10}H_{16}$, welches mit dem aus Rutylenbromid (6) erhaltenen wahrscheinlich identisch ist, aber einen Kohlenwasserstoff der Fettreihe repräsentirt. Zur Darstellung wurde derjenige Theil des käuflichen Amylens, der in Schwefelsäure sich aufgelöst hatte (7), mit Wasser und Schnee verdünnt und an einen kühlen Ort einige Tage hindurch hingestellt. Das danach durch Destillation gewonnene Diamylen siedete zwischen 153 und 160°; zur Ueberführung in das Bromür wurde es in ätherischer Lösung behandelt. Dieses lieferte nach der Zersetzung mit alkoholischem Kali (7- bis 8 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade) eine zwischen 147 und 170° siedende, die Eigenschaften des *Rutylens* (8) besitzende Flüssigkeit, welche in das Bromid $C_{10}H_{18}Br_2$ und danach mittelst alkoholischen Kali's in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ verwandelt werden konnte. Letzterer siedete zwischen 145 und 150°, gab mit Brom ein unbeständiges,

(1) JB. f. 1873, 345. — (2) Vgl. Rohn, JB. f. 1877, 688. — (3) Bull. soc. chim. [2] 35, 169 (Corresp.). — (4) Daselbst. — (5) Ber. 1881, 2063 (Ausz.). — (6) JB. f. 1868, 379. — (7) Wischnegradsky, JB. f. 1877, 363. — (8) JB. f. 1867, 605.

nicht in Cymol überzuführendes Bromür und bei der Oxydation mit Chromsäure keine Phtalsäure.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

J. W. Brühl (1) kritisirte die Abhandlung von Thomsen (2) über die Constitution des *Benzols*.

R. Wegscheider (3) hat eine Abhandlung über graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe *Benzol*, *Naphtalin*, *Phenanthren* und *Anthracen* veröffentlicht.

W. Smith (4) erhielt aus rohem Kohlentheer-*Benzol* neben Schwefelkohlenstoff ein *Amylen*, welches mittelst Einwirkung von Brom auf die zwischen 40 und 53° siedenden Antheile abgeschieden werden konnte. Wahrscheinlich bestand dieses Amylen aus einem Gemenge isomerer Körper.

A. R. Leeds (5) erhielt mittelst Einwirkung von nascirendem Sauerstoff (Luft und Phosphor) auf *Benzol* (6) neben Oxalsäure *Phenol*. Letzteres bildet sich auch direct durch *Wasserstoffhyperoxyd* aus Benzol (20 ccm Benzol, 300 ccm 1,2 procentige angesäuerte Lösung von H_2O_2). Man läſst zwei Tage hindurch die Ingredienzien zusammen stehen und danach etwa 60 Stunden lang am Rückfluſskühler sieden. — *Naphtalin* giebt in analoger Weise mit Wasserstoffsuperoxyd *Naphtol*; *Anthracen* in Eisessig *Anthrachinon*; einige *aromatische Amine* lieferten keine glatten Resultate, dagegen gelang es, *Anilin* und *p-Toluidin*, als Acetate verwendet, durch schwaches Erwärmen mit dem Reagens beziehungsweise in *Azobenzol* und *Azotoluol* zu verwandeln. Die Ausbeute an letzterem ist eine sehr reichliche.

Nach A. Renard (7) giebt *Toluol*, wenn es analog dem Benzol (8) der Elektrolyse unterworfen wird, *Benzaldehyd* und

(1) Ber. 1881, 1302. — (2) JB. f. 1880, 434. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 1241. — (4) Chem. News **44**, 138. — (5) Ber. 1881, 975, 1382; Am. Chem. Soc. J. **3**; Chem. News **43**, 269; **44**, 210, 219. — (6) Vgl. Nencki u. Giacosa, JB. f. 1880, 1094, sowie Nencki, Ber. 1881, 1144. — (7) Compt. rend. **92**, 965. — (8) JB. f. 1880, 440 f.

Phenose, $C_6H_6(OH)_6$(1); der Aldehyd läfst sich auf gewöhnliche Weise mittelst Natriumdisulfit von der letzteren scheiden. Diese findet sich übrigens in der wässerigen Flüssigkeit, welche nach Hinzufügung von Wasser zum Rohproduct erhalten wird, während der Aldehyd neben unangegriffenem Toluol in der öligen, sie überragenden Schicht vorhanden ist; zur Reinigung wird die Phenose in das Bleisalz verwandelt, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Wasserbad zum Syrup verdunstet, letzterer mit starkem Alkohol zur Abscheidung von fremden Stoffen (Kalksalzen?) behandelt, danach mehrfach mit Thierkohle bis zur Entfärbung erwärmt und endlich die reine Lösung völlig verdampft.

O. Jacobsen (2) hat nach der Synthese von Friedel und Crafts (3), unter Einhaltung der von Ador und Rilliet (4) für *Toluol* festgestellten Bedingungen, dieses sowohl als *m-Xylol*, *p-Xylol*, *o-Xylol*, *Mesitylen*, *Pseudocumol*, *Durol* und *Isodurol* (5) der Einwirkung von Chlormethyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unterworfen. Aus Toluol entstand hierdurch hauptsächlich o-Xylol neben weniger p- und noch weniger m-Xylol; aus o-Xylol ausschliefslich Pseudocumol, ebenso aus p-Xylol, während m-Xylol neben Pseudocumol auch Mesitylen lieferte; letzteres ging in Isodurol neben *Penta-* und *Hexamethylbenzol* über; Pseudocumol giebt als wesentliches Product Durol und dieses sowie Isodurol wurden leicht zu Penta- und Hexamethylbenzol weiter methylirt.

H. Schwarz (6) veröffentlichte eine Abhandlung über die Einwirkung von *Benzol* auf Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, von welcher E. und O. Fischer (7) nachwiesen, dafs sie im Wesentlichen bekannte Thatsachen (8) reproducire. — *Toluol* und Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zusammengebracht, lieferten *Tetratolyläthylen*

(1) JB. f. 1865, 583. — (2) Ber. 1881, 2624. — (3) JB. f. 1877, 320. — (4) JB. f. 1879, 368. — (5) JB. f. 1879, 373 f. — (6) Ber. 1881, 1516 bis 1532. — (7) Ber. 1881, 1942. — (8) Friedel u. Crafts, JB. f. 1877, 321; E. und O. Fischer, JB. f. 1878, 478 (Triphenylmethan).

$(C_7H_7)_2=C=(C_7H_7)_2$, welches sich aus dem rohen Destillations-product in Form von Blättchen absetzt, neben einem Oel und einem Harz von nicht zuverlässig bestimmter Zusammensetzung. Der neue Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Benzol in gelb-grünen Blättchen vom Schmelzpunkt 218°, die sublimationsfähig sind und mit Salpetersäure ein gelbes Nitroproduct geben, sowie mit Pikrinsäure sich nicht zu verbinden scheinen. — *Xylol* giebt mit Chloroform und Aluminiumchlorid einen zwischen 244 und 245° schmelzenden Körper (Blättchen), der im Wesentlichen die Zusammensetzung eines *Tetraxylylmethans* $(C_8H_9)_4C$ zeigte. — Nach E. und O. Fischer wird zur Darstellung des *Triphenylcarbinols* (1) am besten Triphenylmethan in Eisessig (der fünffachen Menge) mittelst Chromsäure oxydirt.

R. D. Silva (2) berichtet über die Nebenproducte von der Darstellung des *Dibenzyls* (3) aus Aethylenchlorür und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, die Er in Gemeinschaft mit Roux verarbeitet hat. Die unterhalb 280° siedenden Antheile des Rohproducts enthalten *Aethylbenzol*, während die oberhalb 285° siedenden wahrscheinlich Triphenylmethan einschliefsen.

Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (2 bis 3 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. Wasser) auf *Phenylacetylen* (4) erhielten C. Friedel und M. Balsohn (5) eine gute Ausbeute von *Acetophenon*; die Schwefelsäure wirkt also hier einfach wasseraddirend.

E. J. Maumené (6) erhielt *Cymol (Decilen)* aus *Terpen* (7) leicht auf die Weise, dafs Er Schwefelsäure-Monohydrat mit gleichen Theilen des Kohlenwasserstoffs innig mischte und sodann aus dem Sandbade destillirte. Man erhält 13 Proc. Ausbeute; zunächst bildet sich hierbei der Körper $(C_{10}H_{16})_8$, $(SO_4H_2)_{11}$ welcher sich dann bei der Destillation nach der Gleichung

(1) JB. f. 1874, 443. — (2) Bull. soc. chim. [2] **36**, 24. — (3) JB. f. 1879, 380. — (4) Vgl. Glaser, JB. f. 1868, 409 f. — (5) Bull. soc. chim. [2] **35**, 54. — (6) Compt. rend. **93**, 77. — (7) JB. f. 1872, 368; f. 1873, 371, 373, 374.

$(C_{10}H_{16})_8$, $(SO_4H_2)_{11}$ = $8C_{10}H_{14} + 8SO_2 + 3SO_3(H_2O)_6 + H_2O$ zersetzt. — *Quecksilberchlorid* verbindet sich mit Terpen a dem Körper $(C_{10}H_{16})_2$, $HgCl_2$.

W. Kelbe (1) hat Seine (2) Arbeit über das *Cymol (m-Isoymol, m-Isopropyltoluol)* aus *Harzessenz* ausführlicher mitgetheilt. Iachzutragen ist Folgendes. *α-m-Isocymolsulfos. Blei*, $[C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)\text{-}SO_3]_2Pb + H_2O$, analog dem besprochenen Baryumlz dargestellt, krystallisirt in grofsen glänzenden, in Wasser hwer löslichen Blättern; in 75 procentigem Alkohol löst es ch leicht. *α-m-Isocymolsulfos. Kalium*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)\text{-}SO_3K \cdot 3H_2O$, aus dem Baryumsalz mittelst Kaliumcarbonat erhalten, ; in kaltem leicht, sehr leicht in heifsem Wasser löslich und ystallisirt in grofsen glänzenden Tafeln. *α-m-Isocymolsulfos. atrium*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)\text{-}SO_3Na + H_2O$, zeigt wie das vorrgehende Salz glänzende grofse Tafeln. *α-m-Isocymolsulfos. upfer*, $[C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)\text{-}SO_3]_2Cu + 2H_2O$, mittelst Kupferlfat aus dem Baryumsalz gewonnen, krystallisirt in hellblauen änzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern. *Monobrom-m-Isocymolsulfosäure*, $C_6H_2Br(CH_3)(C_3H_7)\text{-}SO_3H$, läfst sich aus rer wässerigen Lösung durch Hinzufügung von Brom bei geöhnlicher Temperatur bereiten. Neben dieser Säure bildet sich ibei *α*-Bromcymol, das in Oeltropfen ausfällt und das aushliefslich entsteht, wenn die Operation in der Siedehitze vor ch geht. Scheidet sich kein Bromcymol mehr ab, so erhitzt an das Reactionsproduct auf 50 bis 60°, giefst von dem hieri von Neuem entstehenden Bromcymol ab und verwandelt irch Bleicarbonat die Lösung in das Bleisalz. Man filtrirt, impft ein, nimmt mit Alkohol auf, dampft abermals ein, löst in Rückstand in Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff, verimpft das Filtrat im Wasserbade so lange, als eine Bräunung ch nicht eintritt und versetzt es endlich mit rauchender Salzure in erheblicher Menge. Auf diese Weise scheidet sich die eue Sulfosäure anfangs in Tropfen ab, die beim Schütteln alsld zu grofsen glänzenden Blättern erstarren. Diese schmelzen

(1) Ann. Chem. 210, 1. — (2) JB. f. 1880, 446, 447, 1367.

zwischen 108 und 109° und zerfließen langsam an der Luft. Das *Monobrom-α-m-Isocymolsulfos. Blei*, $[C_6H_2Br(CH_3)(C_3H_7)SO_3]_2Pb + 3H_2O$, krystallisirt aus, wenn die alkoholische Lösung desselben (siehe oben) nach dem Eindampfen mit etwas Wasser gemischt wird; aus 70procentigem Alkohol kann es am vortheilhaftesten umkrystallisirt werden. Es zeigt büschelförmige, in letzterem sowie Wasser leicht lösliche Nadeln; auch aus wasserhaltigem Alkohol krystallisirt es mit 3 Mol. Krystallwasser. — *α-m-Isocymophenol*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, bereitet man durch Zusammenschmelzen des α-m-iocymolsulfos. Kaliums mit der sechsfachen Menge Kaliumhydroxyd. Aus der Schmelze wird sodann das Phenol nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure durch Wasserdampf abdestillirt und in gewöhnlicher Weise weiter gereinigt. Es ist ein bei 231° siedendes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das bei —25° nicht erstarrt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol sowie Aether löst, einen zum Husten reizenden, an Thymol erinnernden Geruch besitzt und den Brechungsindex 1,525 besitzt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung. Erhitzt man dieses Phenol mit Benzoylchlorid im geringen Ueberschuſs etwa einen Tag hindurch am Rückfluſskühler, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört, so erhält man das *Benzoyl-α-m-Isocymophenol*, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)\text{-O-CO} . C_6H_5$. Behufs der Reinigung läſst sich das abgepreſste feste Reactionsproduct vortheilhaft aus Petroleumäther umkrystallisiren und mit Thierkohle entfärben; es zeigt sodann groſse glänzende monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 73°. Nach Messungen von Knop besitzen sie die Formen $\pm P$, $0P$, $\infty P n$, $\infty P \infty$ und $P\infty$. Axenverhältniſs a : b : c = 0,5167 : 1 : 0,8226; Neigungswinkel C = 82°17′. Winkel : $\infty P n : \infty P n$ (im klinodiagonalen Hauptschnitt) = 87°22′; $\infty P n : \infty P n$ (im orthodiagonalen Hauptschnitt) = 92°38′; $+P : -P$ (orthodiagonale Polkante) = 132°51′; $+P : -P$ (klinodiagonale Polkante) = 74°50′. Combinationen $\infty P \, {}^3/_2 . 0P . +P$; $\infty P \, {}^3/_2 . 0P . +P . -P . \infty P \infty$; $\infty P \, {}^3/_2 . 0P . +P . -P . P\infty$. — Die Einwirkung von Brom und Chlor auf *m-Isocymol* ergab keine definitiven Resultate; trägt man letz-

teres allmählich in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 4 Thl. Schwefelsäure ein und erwärmt nach der Reaction, die sehr heftig ist, einige Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich *Trinitro-m-Isocymol*, $C_6H(NO_2)_3(CH_3)C_3H_7$). Dieses wird nach dem Eingiefsen in Wasser und Abpressen aus Petroleumäther umkrystallisirt. Es erscheint in gelbchen, bei 72 bis 73° schmelzenden, nach Moschus riechenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Blättchen. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht in der That, wie Kelbe neuerdings des Sorgfältigen nachwies, *Isophtalsäure* aus dem m-Isocymol; Kaliumpermanganat wirkt in gleicher Weise; verdünnte Salpetersäure bildet daraus *m-Toluylsäure*. Entgegengehend der analogen Angabe von Étard (1) liefs sich aus dem Isocymol ein Cuminaldehyd mittelst Chromylchlorid nicht erhalten; es entstand vielmehr ein Körper, der durch verdünnte Salpetersäure sich leicht in m-Toluylsäure verwandelte.

F. Flawitzky (2) zeigt an, dafs im käuflichen *Citronenöl*, welches ein Rotationsvermögen von $(\alpha)_D = +60^0$ besitzt, aufser einem rechtsdrehenden etwa 10 Proc. eines *linksdrehenden Terpens* enthalten sei, welches im Uebrigen die Eigenschaften eines Terpens aus französischem Terpentinöl besitze. Es siedet bei 156°; seine Dichte ist gleich 0,8570 bei 20° und sein Rotationsvermögen $(\alpha)_D = -29{,}8^0$. Das *Monochlorhydrat* zeigt ein Rotationsvermögen von $(\alpha)_D = -25{,}9^0$. Es scheint, dafs das Vorkommen dieses Terpens im Citronenöl auf einer Verfälschung desselben mit französischem Terpentinöl beruhe. Die Hauptmasse des Citronenöls (3) besteht aus einem *rechtsdrehenden*, bei 177° siedenden *Terpen*, welches die Dichte 0,8443 bei 20° und ein Rotationsvermögen $(\alpha)_D = +92{,}3^0$ besitzt. Dieses Terpen bildet mit Chlorwasserstoff feucht behandelt ein *Dichlorhydrat*.

J. Efsner (4) untersuchte die Einwirkung von *Amylen* und Amylenchlorhydrat auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminium-

(1) JB. f. 1880, 710. — (2) Bull. soc. chim. [2] **35**, 171 (Corresp.). — (3) Vgl. Tilden, JB. f. 1879, 943. — (4) Bull. soc. chim. [2] **36**, 212.

chlorid. Bringt man 150 g Benzol und 20 g Amylenchlorhydrat zusammen, erwärmt gelinde und fügt 15 g Aluminiumchlorid in kleinen Antheilen hinzu, so entsteht eine ziemlich heftige Reaction; das Rohproduct, welches in kleinen Antheilen mittelst Wasser vom Aluminiumchlorid befreit wird, destillirt man zunächst im Wasserbade, zur Entfernung des Benzols, und sodann über freiem Feuer. Die hierbei zwischen 185 und 190° übergehenden Producte enthalten *Amylbenzol*, C_6H_5-C_5H_{11}. Dasselbe besitzt die Dichte 0,8728 bei 0° und scheint im Uebrigen identisch zu sein mit dem aus Amylchlorid und Benzol erhaltenen Amylbenzol (1). Letzteres zeigte zwar die Dichte 0,8784 bei 0°, doch gab auch der mittelst Amylenchlorhydrat erhaltene Körper wie dieses ein flüssiges Bromderivat. Hiernach läfst sich vermuthen, dafs bei der obigen Reaction zunächst Amylen abgespalten wird, welches von Neuem mit der Chlorwasserstoffsäure zu tertiärem Amylchlorid sich vereinigt, das nun erst gegen Benzol reagirt. Um diefs zu prüfen, brachte Efsner *Amylen* selbst (50 g, bei 30 bis 55° siedend) mit einem Gemenge von Benzol (175 g) und Aluminiumchlorid (25 g) allmählich zusammen; auch hierbei entstand unter heftiger Reaction eine ziemliche Menge von Amylbenzol, das wie das obige zwischen 185 und 190° siedete sowie das spec. Gewicht 0,8743 bei 0° besafs. Dieses scheint übrigens isomer zu sein mit dem früher (2) dargestellten Kohlenwasserstoff gleichen Namens, weil letzterer mit Brom sogleich ein festes Tribromderivat giebt, sowie ist es offenbar mit dem Diäthyltoluol von Lippmann und Louguinine (3).

W. Kelbe (4) fand im *Harzöl* neben den besprochenen *Kohlenwasserstoffen* (5) auch einen Körper der Formel $C_{11}H_{16}$ auf und zwar in dem zwischen 190 und 200° siedenden Antheil desselben. Er liefert eine *Sulfosäure*, deren *Bleisalz* $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ aus Wasser in grofsen glänzenden Blättern kry-

(1) Friedel u. Crafts, JB. f. 1877, 320 f. und Raymann u. Preis, JB. f. 1880, 728. — (2) JB. f. 1867, 611. — (3) Daselbst, 666. — (4) Ber. 1881, 1240. — (5) Dieser JB. S. 355; JB. f. 1880, 446, 1367.

stallisirt, die in diesem ziemlich leicht löslich sind. Das Salz giebt mittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein in kurzen dicken Nadeln krystallisirendes, bei 64° schmelzendes *Sulfamid*, durch Erhitzen mit Salzsäure den reinen Kohlenwasserstoff, welcher zwischen 186 und 188° siedet und durch Chromsäuregemisch in Isophtalsäure übergeht.

Almedingen (1) hat ein von Lermontowaja früher dargestelltes *Crotonylen* (2) mittelst verdünnter Schwefelsäure (3 Thl. auf 1 Thl. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur in *Hexamethylbenzol* $C_6(CH_3)_6$ verwandelt. Letzteres scheidet sich als weifse krystallinische, bei 163° schmelzende Masse aus, während in den flüssigen Nebenproducten *Methyläthylketon* zu finden ist. — Lermontowaja bereitete das *Crotonylen* C_4H_6 aus Pseudobutylenbromür CH_3-CHBr-CHBr-CH_3, indem Er dieses zunächst durch alkoholisches Kali in Pseudocrotylbromid C_4H_7Br und letzteres sodann durch Erwärmen mit Natriumalkoholat in den Kohlenwasserstoff überführte.

L. Valente (3) berichtet Weiteres (4) über den von Ihm aus *Hanfblättern* gewonnenen *Kohlenwasserstoff* $C_{15}H_{24}$. Die Dampfdichte (gefunden 7,4 und 7,3; berechnet 7,1) bestätigte die angenommene Formel durchaus. Bei einer (1,75 procentigen) Lösung in Chloroform und der Temperatur 25,5° wurde $(\alpha)_D$ gefunden = — 10,81 und zwar als Mittelwerth aus 20 Beobachtungen. — Nicht nur in *Cannabis sativa*, aus welchem der Kohlenwasserstoff anfangs gewonnen war, sondern in verschiedenen anderen *Hanfsorten* Italiens sowie auch Cannabis gigantea von Indien ist ein Kohlenwasserstoff der gleichen Zusammensetzung enthalten. Der aus letzterer Pflanze dargestellte siedete unter einem Druck von 9 mm bei 120 bis 121°.

C. Friedel und M. Balsohn (5) erhielten bei der Einwirkung von Aethylenbromür (3 Thl.) auf *Toluol* (15 Thl.) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ungefähr 1 Thl.) hauptsäch-

(1) Ber. 1881, 2073 (Ausz.); Chem. Centr. 1881, 629 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1873, 333; f. 1874, 368; f. 1876, 305. — (3) Gazz. chim. ital. **11** 196. — (4) JB. f. 1880, 1081. — (5) Bull. soc. chim. [2] **35**, 52.

lich eine zwischen 297 und 300° siedende Flüssigkeit, welche sich als *Ditolyläthylen* $C_2H_4(C_6H_4\text{-}CH_3)_2$ erwies. Die Reaction mufs in gelinder Wärme bis zum Aufhören der Entbindung von Bromwasserstoff vollzogen werden; das Rohproduct giefst man in Wasser und rectificirt die obenstehende Flüssigkeit. Der Oxydation unterworfen mittelst Chromsäuregemisch, bildete sich aus dem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Isophtalsäure und Terephtalsäure. Hiernach erscheint es möglich, dafs das Ditolyläthylen die *Constitution* $[\text{-}C_6H_4(CH_3)_{[3]}]\text{-}C_2H_{4[1]}\text{-}[\text{-}C_6H_4(CH_3)_{[4]}]$ besitzt.

O. Lehmann (1) führte eine *mikrokrystallographische* Untersuchung des *Triphenylmethans* (2) aus, worauf an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann. — P. Groth (3) zeigte, dafs Triphenylmethan rhombisch krystallisirt. In der *stabilen* Form zeigt es a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,5958. Es bildet entweder sehr kleine dünne Prismen mit den Flächen (100) $\infty \breve{P} \infty$, (110) ∞P und (011) $\breve{P} \infty$, oder tafelförmige Combinationen mit (100) $\infty \breve{P} \infty$, (110) ∞P und (021) $2 \breve{P} \infty$, sowie untergeordnet und nur ungefähr mefsbar (011) $\breve{P} \infty$. Beobachtete Winkel (110) : $(1\bar{1}0)$ = 60° (Beckenkamp) bis 60°7′ (Calderon), (021) : $(0\bar{2}1)$ = 100° (Beckenkamp). Spaltbarkeit unvollkommen nach (011) $\breve{P} \infty$; die Ebene der optischen Axen ist (001) 0 P; die erste (positive) Mittellinie ist die Axe b; eine Platte nach (100) gab den stumpfen Axenwinkel in Oel für Na = 139½°. Die *labile* Modification krystallisirt gleichfalls rhombisch. a : b : c = 0,7888 : 1 : 0,6959. Formen : (110) ∞P, (011) $\breve{P} \infty$, (021) $2 \breve{P} \infty$, (101) $\bar{P} \infty$. Winkel : (110) : $(1\bar{1}0)$ = 76°32′, (011) : $(0\bar{1}1)$ = 69°40′. Die optische Axenebene ist (001) 0 P; die erste Mittellinie ist die Axe b.

G. Goldschmiedt (4) hat nach der von Zincke (5) angegebenen Reaction einige neue *aromatische Kohlenwasserstoffe*

(1) Zeitschr. Kryst. **5**, 472. — (2) JB. f. 1872, 377. — (3) Zeitschr. Kryst. **5**, 478. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 305. — (5) JB. f. 1871, 435; f. 1872, 373; f. 1873, 349, 382.

bereitet. Erwärmt man 4 Thle. *Benzylchlorid* mit 5 Thln. *Diphenyl* im Wasserbade bis zur Lösung des letzteren und fügt Zinkstaub hinzu, so bildet sich unter heftiger Reaction ein Gemenge von *p-* und *Iso-Benzyldiphenyl.* Um diese zu mäſsigen, entfernt man beim Eintritt derselben das Gefäſs aus dem Bade und erwärmt später von Neuem, so lange noch Salzsäure entweicht. Die vom Zink abgegossene Masse gelangt sodann später zur Destillation, wobei die bei 310° übergehenden Antheile für eine erneute Reaction zur Verwendung kamen; nachdem diese abdestillirt waren, wurde ohne Thermometer etwa die Hälfte des Rückstandes abgetrieben. Das zuletzt erhaltene Destillat scheidet beim Hinstellen nach einiger Zeit Krystalle (Blättchen) ab und das von diesen ablaufende Flüssige nach abermaliger Destillation und Abkühlen durch eine Kältemischung davon noch mehr. Dieselben erwiesen sich als p-Benzyldiphenyl. Wurde das davon abgegossene Oel unter vermindertem Druck destillirt, so wurde eine Masse erhalten, aus der nach wochenlangem Stehen sich von Neuem Krystalle, aber von verändertem Ansehen (Nadeln), abschieden. Diese erwiesen sich als Isobenzyldiphenyl. Das rohe p-Benzyldiphenyl kann leicht durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Der reine Körper ist in diesem sowie in Benzol, Aether und heiſsem Eisessig leicht löslich; aus letzterem krystallisirt er in zolllangen blätterigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°, der Siedepunkt unter 650 mm Druck bei 285 bis 286°; nach der Dampfdichte besitzt er die Formel $C_{19}H_{16}$; nach der Bereitungsweise also die Constitution C_6H_5-CH_2-C_6H_4-C_6H_5. Das Einwirkungsproduct von Brom auf diesen Kohlenwasserstoff (in ätherischer, Chloroform- oder Eisessiglösung) ist ein Harz oder eine Schmiere (direct). — Salpetersäure sowie Schwefelsäure geben damit gleichfalls keine reinen Reactionsproducte; mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Durch Chromsäure in Eisessig, welche anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade zu verwenden ist, giebt er ein Keton: *Phenylbenzophenon,* C_6H_5-CO-C_6H_4-C_6H_5, welches aus dem rohen, durch Chromoxyd grün

gefärbten Gemenge mittelst Destillation gereinigt abgeschieden werden kann. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sodann weifse atlasglänzende Schuppen, die bei 104° schmelzen, deren Dampfdichtebestimmung die Zahl 9,0 statt der berechneten 8,9 ergab. Es ist in Alkohol leicht, sehr leicht in Chloroform und Benzol sowie auch kalter Schwefelsäure (mit bernsteingelber Farbe) löslich. Ein Versuch, dieses Keton durch Natriumamalgam zu einem entsprechenden Benzhydrol zu reduciren, mifslang; es wurde zumeist hierbei der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zurückerhalten. Mittelst des Chromsäuregemisches verwandelt es sich bei Siedehitze (nach etwa 12 Stunden) in *Benzoylbenzoësäure* (1), derselben, die sich im Sinne der Benzolhypothese als ein Paraderivat charakterisirte, weshalb der in Rede stehende Kohlenwasserstoff als p-Benzyldiphenyl zu bezeichnen ist. Diese Säure hat nach einer besonderen Beobachtung von Goldschmiedt die Fähigkeit, ein *saures Baryumsalz* der Formel $(C_{14}H_9O_3)_2Ba . 2 C_{14}H_{10}O_3$ zu bilden, eine Verbindung, die zunächst durch Salzsäure aus dem neutralen Baryumsalz mittelst Erwärmen entsteht. — Das oben erwähnte *Isobenzyldiphenyl* unterscheidet sich von dem besprochenen Isomeren durch leichtere Löslichkeit in den gebräuchlichen Medien sowie durch geringe Krystallationsfähigkeit. Um es rein und krystallisirt zu erhalten, vermischt man das rohe Oel mit soviel Alkohol, als hinreicht, es bei 60° in Lösung zu erhalten, verdünnt sodann diese mit Wasser bis zur Trübung und stellt das Ganze über Schwefelsäure. Hierdurch scheidet sich der Kohlenwasserstoff allmählich in feinen Krystallnadeln ab, die meistens klein, manchmal aber mefsbar sind. Diese zeigen nach von Lang monokline Form, sind nadelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (110) und (100); beobachtet wurde aufserdem die Fläche (001). a : b = 3,1015 : 1; Winkel : ac = 108°10′; (110) : $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 37°30′; (110) : (001) = 71°50′. Der Körper schmilzt bei 54° und siedet unter einem Druck von 650 mm bei 283 bis 287°. Nach der Dampfdichte besitzt es

(1) JB. f. 1871, 609 f.; f. 1873, 489.

die Formel $C_{19}H_{16}$ (gefunden : D = 8,03 bis 8,59; berechnet 8,44). *Brom* in Chloroformlösung giebt damit ein öliges Substitutionsproduct. Salpetersäure und Schwefelsäure geben keine glatten Einwirkungsproducte; auch Pikrinsäure giebt keine Verbindung. Das Chromsäuregemisch wirkt auf das Isobenzyldiphenyl nur dann ein, wenn die Hälfte der üblichen Menge Wasser verwendet wird. Indessen läſst sich aus der oxydirten Masse kein Oxydationsproduct abscheiden und es scheint als werde der Kohlenwasserstoff bei dieser Operation zu Kohlensäure und Wasser mehr oder weniger vollständig verbrannt. — Auf *Fluoren* (1) wirkt Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub erst bei höherer Temperatur als der des Wasserbades ein. Man operirt zu dem Ende über freiem Feuer; nach der Einwirkung destillirt man bis 360° ab und fängt sodann das zunächst übergehende Destillat auf, welches zum gröſsten Theil erstarrt, während später schmierige Producte übergehen. Der aus dem krystallinischen Antheil mittelst Absaugen auf Thonplatten, Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene Körper zeigt Blättchen vom Schmelzpunkt 102°, der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ *(Benzylfluoren)*, welche auch die Dampfdichtebestimmung einigermaſsen bestätigte (gefunden D = 7,03; berechnet 8,8; bei der nöthigen hohen Temperatur hatte sich ein Theil Substanz zersetzt). Die Constitution ist vielleicht der Formel C_6H_5-CH_2-C_6H_3-CH_2-C_6H_4 gemäſs. — Analog dieser Verbindung lieſs sich *Benzylphenanthren* C_6H_5-CH_2-$C_{14}H_9$ mittelst Phenanthren erhalten. Die rohen Krystallmassen werden zur Reinigung anfangs mit Alkohol ausgezogen, welcher überschüssiges Phenanthren und andere Verunreinigungen entfernt, und später aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise glänzende, bei 155 bis 156° schmelzende Nadeln des neuen Kohlenwasserstoffs, dessen Dampfdichte (gefunden D = 8,30; berechnet 9,27) die empirische Zusammensetzung desselben wie bei dem vorher besprochenen nur an-

(1) JB. f. 1874, 414.

nähernd bestätigte. Durch Oxydation mit Chromsäure (5 Thle. auf 3 Thle. $C_{21}H_{16}$) in Eisessig entsteht daraus *Phenanthrenchinon* neben Benzoësäure. — Aus *Stilben* und Benzylchlorid konnte mittelst der Reaction mit Zinkstaub eine Benzylverbindung nicht erhalten werden. Unter den Einwirkungsproducten befand sich *Anthracen*.

N. Wolf (1) erhielt nach der Methode von Friedel und Crafts (2) aus einem Gemenge von *Diphenyl* und *Benzoylchlorid* mittelst Chloraluminium neben *Monobenzoyldiphenyl* $C_{12}H_9$-CO-C_6H_5 (wahrscheinlich ein Gemenge zweier Isomere) *Dibenzoyldiphenyl*. Letzteres wird zur Reinigung zunächst mit kochendem Alkohol behandelt und aus dem verbleibenden Rückstand durch längeres Kochen mit sehr großen Mengen dieses Lösungsmittels ausgezogen. Nach dem Erkalten des Alkohols schießt es in farblosen, bei 218° schmelzenden Krystallen an, die in heißem Benzol sowie Aether reichlich löslich sind. Jodwasserstoff und rother Phosphor verwandeln dieses nach der Formel $C_{12}H_8$=(CO . C_6H_5)$_2$ zusammengesetzte Keton leicht bei 160 bis 180° in *Dibenzyldiphenyl* $C_{12}H_8$=(CH_2 . C_6H_5)$_2$, einen aus Alkohol in weißen glänzenden Blättchen krystallisirenden, bei 113° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

G. Lunge (3) empfiehlt für die Reinigung des *Naphtalins* im Großen die Anwendung eines Oxydationsmittels. Man schmilzt das Rohnaphtalin unter Hinzufügung von 5 bis 10 Proc. 66 grädiger Schwefelsäure, setzt nach dem Verrühren damit allmählich 5 Proc. getrockneten Weldon-Schlamm (4) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade etwa 15 bis 20 Minuten hindurch, bis eine Einwirkung nicht mehr statthat. Nach dem Erkalten schmilzt man den Naphtalinkuchen mehrmals mit Wasser, danach unter Zusatz von etwas Natronlauge und endlich wieder mit Wasser allein. Sodann wird die derart gereinigte Masse destillirt, welche nun innerhalb eines Grades siedet. — Hierzu macht W. W. Stavely (5) eine Bemerkung.

(1) Ber. 1881, 2031. — (2) JB. f. 1877, 320. — (3) Ber. 1881, 1755; Chem. News **45**, 65, 142. — (4) JB. f. 1880, 1274. — (5) Chem. News **44**, 85.

Um das von Jolin (1) beschriebene η-*Dibromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 76° zu erhalten, liefs G. Magatti (2) auf 300 g abgekühltes *Naphtalin* 750 g Brom tropfen. Neben Monobromnaphtalin (Siedep. 285°) erhielt Er aber hauptsächlich das bei 129° schmelzende Dibromnaphtalin (3), während in der alkoholischen Mutterlauge des letzteren eine zwischen 67 und 76° schmelzende Substanz verblieb, die durch Umkrystallisiren nicht weiter zu reinigen war, bei der Analyse Zahlen für Dibromnaphtalin gab und infolge dessen offenbar ein Gemenge zweier oder mehrerer Isomere darstellte.

F. Reingruber (4) untersuchte die zwischen 220 und 270° siedenden Antheile des *Steinkohlentheeröls* eingehender. Nachdem das in den Fractionen 220 bis 225°, 225 bis 230°, 230 bis 240° enthaltene Naphtalin durch Hinstellen, das in der Fraction 260 bis 270° enthaltene Acenephten durch Abkühlen auf — 10 bis — 15° abgeschieden und die davon abfließenden Oele sowie die Fractionen 240 bis 250° und 250 bis 260°, welche dickflüssig blieben, gesammelt waren : wurden die flüssigen Körper sämmtlich zur Bindung der Phenole mit concentrirter Natronlauge zusammengebracht, wurde das in Wasser Unlösliche mit Salzsäure zur Abscheidung der Amine behandelt und das resultirende Oel rectificirt. Aus den unterhalb 250° siedenden Producten gelang es nur Naphtalin durch Hinstellen (bei gewöhnlicher als auch bei der Temperatur von — 12 bis — 20°) abzuscheiden, aus den zwischen 250 bis 280° siedenden mittelst der gleichen Operation Acenaphten. *Diphenyl* (5) wurde nicht gefunden. Die nach weiterer Rectification der resultirenden flüssigen Producte gewonnenen, zwischen 239 und 244° siedenden Oele gaben sodann nach dem Erhitzen mit Natrium (zu 20 g mit 4 bis 5 g Na) im verschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 240° neben einer schmierigen Masse eine schwarz gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich ein zwischen

(1) JB. f. 1877, 414. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 357. — (3) Jolin, JB. f. 1877, 412. — (4) Ann. Chem. **206**, 367. — (5) Vgl. Büchner, JB. f. 1875, 396.

242 und 243° übergehendes, fast farbloses Destillat gewinnen liefs, welches die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}$ zeigte. Die Dampfdichte ergab 4,79 (berechnet 4,90). Hiernach ist der Körper ein *Methylnaphtalin,* das sich mit dem bekannten (1) als isomer erwies. Es ist ein blau fluorescirendes Oel vom angegebenen Siedepunkte und schwachem, nicht unangenehmem Geruch, das zwischen — 18 und — 20° völlig erstarrt (das Isomere bleibt bei dieser Temperatur flüssig) und wenig oberhalb ersterer Temperatur wieder schmilzt, in gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, sich löst und mit Wasserdämpfen sich merklich verflüchtigt. Mit kalt gesättigter alkoholischer *Pikrinsäurelösung* giebt es keine Abscheidung. Bei 22° (bezogen auf Wasser von 4°) besitzt es das spec. Gewicht 1,0042. Reingruber bezeichnet diesen Körper mit *β-Methylnaphtalin,* indem Er den von Fittig (2) dargestellten Kohlenwasserstoff *α-Methylnaphtalin* nennt. — *β-Methylnaphtalinsulfosäure* $C_{11}H_9$-SO_3H entsteht mittelst anhydridhaltiger (21 procentiger) Schwefelsäure aus dem β-Methylnaphtalin (20 g und 60 g H_2SO_4); ihr *Baryumsalz* $(C_{11}H_9SO_3)_2Ba$ bildet nach der Behandlung mit Thierkohle weifse Krystallkrusten. Chromsäure oxydirt den Kohlenwasserstoff wie es scheint vollständig zu Kohlensäure und Wasser, Salpetersäure bildet damit ein Harz, Brom giebt Massen von theeriger Beschaffenheit.

C. Marchetti (3) stellte durch Einwirkung von Aethylchlorid auf *Naphtalin* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (4) das *Aethylnaphtalin* $C_{10}H_7$-C_2H_5 dar. Nach mehrfacher Fractionirung erhält man ein zwischen 245 und 260° siedendes Product, das zu 10 Thln. mit einer Auflösung von 15 Thn. Pikrinsäure in 100 Thln. kochenden Wassers versetzt zunächst eine Krystallisation von Naphtalinpikrat giebt, während später die Mutterlauge die *Pikrinsäureverbindung* des Aethylnaphtalins abscheidet. Letztere schmilzt bei 71° und giebt bei der Zersetzung mit Ammoniak den neuen Kohlenwasserstoff, welcher bei 251°

(1) JB. f. 1869, 490; f. 1870, 563. — (2) JB. f. 1869, 490. — (3) Gazz. chim. ital. **11**, 265, 439. — (4) Friedel und Crafts, JB. f. 1877, 320.

siedet und das spec. Gewicht 1,0078 bei 0° zeigt. Die Dampfdichte desselben wurde gleich 5,38 (Theorie = 5,40) gefunden. Durch Erhitzen des Aethylnaphtalins mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure auf 70 bis 80° gewinnt man daraus eine *Aethylnaphtalinsulfosäure* $C_{10}H_6(C_2H_5)-SO_3H$, deren *Bleisalz* $[C_{10}H_6(C_2H_5)-SO_3]_2Pb$ analysirt wurde. Die Sulfosäure gab nach dem Schmelzen mit Kalihydrat in gelinder Wärme ein *Aethylnaphtol* $C_{10}H_6(C_2H_5)OH$, das durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol in weißen Flittern erschien, die sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol sowie Aether lösten und bei 98° schmolzen; sie erstarrten wieder bei 87°. Die Mutterlauge von dem Bleisalz der Aethylnaphtalinsulfosäure giebt noch Abscheidungen einer Bleiverbindung, die wahrscheinlich einer isomeren Säure zugehören. Wenigstens gab die hieraus dargestellte Säure durch Schmelzen mit Kalihydrat ein unter 170 mm zwischen 220 und 225° destillirendes Oel, welches indeß bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

W. Smith und T. Takamatsu (1) haben auf folgende Weise eine reichlichere Ausbeute des von Ersterem (2) synthetisch bereiteten *Phenylnaphtalins* erhalten. Das durch Fractionirung aus dem Rohproduct abgeschiedene Brombenzol und Naphtalin mischt man mit neuen Mengen des letzteren und treibt die Dämpfe dieser Körper von Neuem durch ein rothglühendes Rohr. Durch Anwendung eines Ueberschusses von Naphtalin wird sowohl die Menge an Phenylnaphtalin als auch *Isodinaphtyl* vermehrt. Die zwischen 250 und 280° sowie über 280° destillirenden Antheile des Products werden gemischt in einem Mörser mit Petroleumäther (Siedepunkt 60 bis 100°) zerrieben und wird diese Operation mehrfach wiederholt, wodurch Harz und überschüssiges Naphtalin entfernt; den Rückstand behandelt man danach in der früher angegebenen Weise mit Alkohol. Später wird das Phenylnaphtalin zur völligen Reinigung sublimirt, zu welcher Operation Smith und Takamatsu ein trichterförmiges, mit einem Röhrengewinde ver-

(1) Chem. Soc. J. 39, 546. — (2) JB. f. 1879, 380 f.

sehenes Gefäſs benutzen, mittelst welchem man während der Sublimation mit Wasser kühlen kann. Das auf diese Art erhaltene *Phenylnaphtalin* schmilzt zwischen 101 und 102°, zeigt die für die Formel $C_{10}H_7$-C_6H_5 richtige Dampfdichte (gefunden 7,08; berechnet 7,07) und giebt mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein Substitutionsproduct, sowie mit Schwefelsäure eine Sulfosäure.

C. L. Jackson und J. F. White berichteten auch an einem anderen Orte (1) über die Bildung von *Anthracen* (2) und *Phenanthren* (3) aus *o-Monobrombenzylbromid*.

C. Liebermann und L. Landshoff (4) haben im Anschluſs an die Untersuchungen von Liebermann und Lindemann (5) über *Anthracen* das Verhalten von *Anthracendihydrür* (6) und *Aethylanthracendihydrür* gegen Salpetersäure studirt. Für die erstere Reaction wurden 20 g Anthracendihydrür in 60 g Eisessig heiſs gelöst, unter heftigem Umschütteln rasch erkalten lassen und in die so erhaltene Mischung unter Abkühlen 20 g farbloser Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht (mit 20 g Eisessig verdünnt) gegeben. Hierbei geht der Niederschlag allmählich in Lösung; man läſst das Gefäſs damit noch 5 bis 6 Stunden hindurch in kaltem Wasser stehen und hiernach die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur sich vollenden. Nach ein bis zwei Tagen filtrirt man sodann über einer Glaskugel ab, wäscht mit Eisessig und später Alkohol und trocknet die feste Masse auf Thonplatten. Die neue Verbindung, *Hydroanthracennitrit*, C_6H_4=[-CH_2-, -C(ONO)$_2$-]=C_6H_4, läſst sich ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nur miſslich reinigen und zwar mittelst raschem Auflösen der gepulverten Substanz in Benzol von höchstens 40° und Ausfällen des Filtrats mittest allmählichen Zusatzes von drei bis vier Thln. Petroleumäther. Sie krystallisirt in kleinen, rosettenartig gruppirten, farblosen Kry-

(1) Am. Chem. J. 2, 383. — (2) JB. f. 1879, 378. — (3) JB. f. 1880, 462. — (4) Ber. 1881, 467. — (5) JB. f. 1880, 498. — (6) JB. f. 1868, 394; [an der im Original citirten Stelle (JB. f. 1876, 431) ist nur von Anthranol die Rede].

tallen, die über 125°, bei welcher Temperatur sie erweichen, unter stürmischer Entbindung von Stickoxyd sich zersetzen. Der Körper ist isomer mit dem *Untersalpetersäure-Anthracen* (1) C_6H_4-[-CH(ONO)-]$_2$=C_6H_4, welche Isomerie, abgesehen von den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, mittelst des Verhaltens gegen heiſse verdünnte Natronlauge leicht zu erkennen ist. Das Untersalpetersäure-Anthracen färbt sich nur dabei, ohne in Lösung zu gehen, citronengelb, während das Hydroanthracennitrit zu einer intensiv rothgelben Lösung aufgenommen wird, die indeſs wieder eine kleine Menge eines in Alkali unlöslichen *Zersetzungsproducts* abscheidet. Letzteres reinigt man zur Darstellung zweckmäſsig aus kochendem Eisessig, woraus es in langen goldgelben Nadeln ausfällt, die bei 163° schmelzen. Die Substanz ist *Nitronitrosoanthron*, wahrscheinlich der Formel C_6H_4=[-CO-, -C(NO_2)(NO)-]=C_6H_4 gemäſs constituirt; mit Chromsäure in Eisessig oxydirt liefert sie Anthrachinon, mittelst Zinn in Eisessig reducirt neben diesem Anthranol. — Die oben erwähnte rothgelbe, mittelst Alkali aus Hydroanthracennitrit entstehende Lösung läſst bei Zusatz von Säure (unter Abkühlen) eine neue Verbindung, *Nitrosooxanthrol*, C_6H_4=[-CO-, -C(NO)(OH)-]=C_6H_4, ausfallen, die gegenüber Säuren und Luft sehr unbeständig ist und daher für die Analyse rasch gehandhabt werden muſs. Das *Natriumsalz* $C_{14}H_8NaNO_3$ ist ein in schönen orange gefärbten, seideglänzenden Nadeln anschieſsender, in Wasser sehr leicht löslicher Körper. Mittelst Chromsäure in Eisessig wird das Nitrosooxanthrol in Anthrachinon übergeführt. — Die Mutterlauge von der Darstellung des Hydroanthracennitrits scheidet nach längerem Hinstellen Krystalle von *Dinitroanthron* $C_{14}H_8N_2O_5$ ab, die in Alkali nicht, jedoch in Benzol löslich sind, woraus sie durch Petroleumäther gefällt werden können. Sie schmelzen unter Gasentbindung bei 116°. — *Aethylanthracendihydrür* (2) wurde behufs Einwirkung von Salpetersäure in seinem dreifachen Volum Eisessig gelöst und unter Abkühlen allmählich mit farbloser Salpetersäure von

(1) JB. f. 1880, 499. — (2) JB. f. 1880, 742.

1,4 spec. Gewicht (1 Thl.) versetzt. Die sich abscheidenden Krystallkrusten können zunächst mit wenig Eisessig, sodann mit Alkohol abgewaschen, abgeprefst, in wenig Benzol gelöst und aus der Lösung durch Petroleumäther gefällt werden. Die derart gereinigte Substanz, *Aethylanthracenhydrürnitrit*, $C_{14}H_{8}(C_{2}H_{5})(NO_{2})_{3}$, ist wie das Hydroanthracennitrit sehr leicht zersetzlich, so dafs die Analyse grofse Schwierigkeiten bereitet. Sie bildet schöne grofse, bei 130° unter Gasentbindung schmelzende Krystalle, welche übrigens schon gegen 100° sich zersetzen und zwar unter Entwicklung von Stickstoff, Stickoxyd und etwas salpetriger Säure. Bei einer solchen Zersetzung (im Kohlensäurestrom) hinterblieb ein Gemenge von Anthrachinon und *Aethyloxanthranol* (1). Hiernach kommt dem Aethylanthracenhydrürnitrit die *Constitution* der Formel C_6H_4=[-C(C_2H_5)(ONO)-, -C(ONO)$_2$-]=C_6H_4 gemäfs zu. — Die Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren lassen durch Zusatz von Wasser ein gelbes Harz ausfallen, welches nach dem Lösen in schwach erwärmtem Alkohol plötzlich farblose Krystalle ausscheidet, die durch geringen Wasserzusatz noch vermehrt werden können. Diese schmelzen bei 102°, entwickeln bei 130° Gas und werden eben so wenig wie das Aethylanthracenhydrürnitrit von Natronlauge angegriffen; sie haben die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NO_3$ und wahrscheinlich die Constitution eines *Aethylnitroanthrons*: C_6H_4=[-C(C_2H_5)(ONO)-, -CO-]=C_6H_4. Erhitzt man Aethylanthracenhydrürnitrit mit Alkohol (6 Thln.) im geschlossenen Rohr während zwei Stunden auf 120°, so scheiden sich gelbe Nadeln aus von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NO_2$ (2), offenbar *Aethylnitrosoanthron*, C_6H_4=[-C(C_2H_5)(NO)-, -CO-]=C_6H_4, welche bei 135° ohne Zersetzung schmelzen und bei höherer Temperatur destilliren. Aus Alkohol lassen sie sich leicht umkrystallisiren, in Alkali sind sie unlöslich. Setzt man das Erhitzen von Anthracenhydrürnitrit mit Alkohol (und zwar 8 bis 10 Thln.) während 4 Stunden auf 140° fort, so hinterläfst nach dem Verdampfen des letzteren das Reactionsproduct ein Oel, welches

(1) JB. f. 1880, 741. — (2) Im Original steht $C_{16}H_{18}NO_3$.

nach Hinzufügen von wenig Aethyloxanthranol in der Kälte bald erstarrt. Es zeigte sich mit diesem identisch.

C. Liebermann und G. Tobias (1) erhielten nach einer Modification für die Darstellung des Amyloxanthranols (2) einen neuen Körper, das *Amylanthracen*, $C_{14}H_9$-C_5H_{11} = C_6H_4=[-C(C_5H_{11})-CH-]=C_6H_4. Dasselbe ist in Ligroïn und Benzol zerfliefslich, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwierig löslich. Es schiefst in farblosen bis meergrünen, bläulich fluorescirenden Nadeln von grofser Krystallisationsfähigkeit an; sie schmelzen bei 59°. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine grüne, beim Erwärmen rothe Lösung; mit kalt gesättigter alkoholischer *Pikrinsäure* vereinigt es sich zu einer schwach braunrothen Verbindung, die bei 115° schmelzende Nadeln zeigt. In Schwefelkohlenstofflösung geht das Amylanthracen mittelst Brom in *Amylmonobromanthracen* C_6H_4=[-C(C_5H_{11})-CBr-]=C_6H_4 über, einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 76° schmelzenden Körper, dessen alkoholische Lösung schön (mit welcher Farbe?) fluorescirt. Die *Pikrinsäureverbindung* des letzteren bildet orangegelbe, bei 110° schmelzende Nadeln. — *Amylmonochloranthracen* C_6H_4=[-C(C_5H_{11})-CCl-]=C_6H_4 erhält man durch Einleiten von der entsprechenden Menge Chlor in die Chloroformlösung des Amylanthracens; das Rohproduct wird nach dem Verdunsten des Chloroforms durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, mit welchem die reine Verbindung schön blau fluorescirt. Letztere erscheint in hellgelben, bei 70 bis 71° schmelzenden Nadeln, deren *Pikrinsäureverbindung* gleichfalls Nadeln, und zwar schön roth aussehende, vorstellt. — Leitet man Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung von Amylanthracen, so entsteht ein Product, dessen Mutterlaugen *Amylanthracenchlorid* (3) einschliefsen. — Die *Darstellung* des *Amylanthracens* geschieht übrigens zuverlässig auf die Art, dafs (30 g) schwach mit Alkohol befeuchtetes Anthrachinon mit möglichst oxyd-

(1) Ber. 1881, 795. — (2) JB. f. 1880, 741 und dieser JB. : Anthrachinon. — (3) Dieser JB. : Anthrachinon.

freiem Zinkstaub (100 g) und 10 procentiger Natronlauge (500 g) am aufsteigenden Kühler zunächst 4 Stunden lang für sich gekocht und sodann dem Gemisch allmählich Bromamyl (24 g, im Laufe eines Tages) unter fortwährendem Kochen hinzugefügt wird. Man destillirt danach das überschüssig vorhandene Bromamyl ab, gießt von dem Rückstand eine rothe Lösung, welche Anthrachinon enthält, und verarbeitet die nun verbleibende feste Masse, die eine neue Verbindung, *Amylhydroanthranol* $C_{19}H_{22}O$ einschließt, zu dem gewünschten Amylanthracen. Zu dem Ende wird diese Masse im trockenen Zustande mit heißem Alkohol ausgezogen, aus welchem sich nach dem Erkalten Anthracen abscheidet, und die Mutterlauge von der Abscheidung mit etwas Salzsäure gekocht. Es fällt dadurch ein Oel aus, welches bei dem Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Amylanthracen darstellen. Zur Gewinnung des oben erwähnten Amylhydroanthranols versetzt man die betreffende alkoholische Mutterlauge statt mit Salzsäure einfach vorsichtig mit Wasser. Das hierdurch erscheinende Oel wird allmählich zu Krystallen der in Rede stehenden Verbindung, die indeß ihrer überaus leichten Löslichkeit wegen in Alkohol und auch anderen Mitteln sehr schwierig gereinigt werden kann. Am besten reinigt man sie auf die Weise, daß man die rohen Krystalle nach dem Abpressen in Alkohol auflöst, Wasser zur Abscheidung als Oel, das man mittelst eines Kryställchens zum Erstarren bringt, hinzufügt und die so erhaltenen Krystalle an der Luft trocknen läßt. Nicht nur durch Salzsäure, welche wasserabspaltend wirkt, sondern auch durch Kochen mit Pikrinsäurelösung läßt sich dieses Amylhydroanthranol in Amylanthracen umwandeln ($C_{19}H_{22}O - H_2O = C_{19}H_{20}$); im letzteren Falle bildet sich natürlich das Pikrinsäureamylanthracen. — Behandelt man Anthrachinon statt mit Bromamyl mit Brombutyl und Zinkstaub in der oben angegebenen Weise, so entsteht *Butylhydroanthranol*, aus welchem *Butylanthracen* $C_6H_4{=}[\cdot C(C_4H_9){-}CH{-}]{=}C_6H_4$ dargestellt wurde. Dasselbe zeigt prächtig fluorescirende, bei 57° schmelzende Nadeln, die mit *Pikrinsäure* eine braunrothe Verbindung eingehen. — *Aethyl-*

anthracen $C_6H_4=[-\dot{C}(C_2H_5)-\dot{C}H-]=C_6H_4$ gewinnt man mittelst Erhitzen von (5 g) Aethyloxanthranol (1), (10 g) Zinkstaub, (40 ccm) Ammoniak (welcher Concentration? *F.*) und (25 ccm) Wasser während drei Stunden im Wasserbade. Nach der Reaction wird die wässerige Flüssigkeit abgegossen, die zurückbleibende zähe Masse auf einem Ziegelstein getrocknet und sodann mit Alkohol ausgezogen. Die resultirende Lösung kocht man mit etwas Salzsäure, fällt mit Wasser danach ein Oel und verwandelt dieses durch Aufkochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in *Pikrinsäure-Aethylanthracen*, einen bei 120° schmelzenden Körper, der durch Zusatz von Ammoniak freies Aethylanthracen abscheidet, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dieses krystallisirt daraus in zu Kugeln gruppirten grofsen Blättern, die bei 60 bis 61° schmelzen. — In ganz gleicher Weise und bei Anwendung gleicher Verhältnisse erhält man aus dem schon oben erwähnten Amyloxanthranol mittelst Zinkstaub und Ammoniak *Amylanthracen*.

P. Groth (2) mafs das *Fluoranthen* von Fittig und Gebhard (3). Es ist monoklin; a : b : c = 1,495 : 1 : 1,025; β = 82°50′. Beobachtete Flächen : (001)0P, ($\bar{1}$01) + P∞, (110)∞P. Winkel : (110) : ($\bar{1}$10) = 68° : (110) : (001) = 86°, ($\bar{1}$01) : (001) = 36²/₃°. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach (001); sie zeigen sehr dünne, nach der Symmetrieebene verlängerte Blättchen mit starker Doppelbrechung. Die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel; die erste Mittellinie steht fast genau senkrecht zur Basis.

C. Graebe und J. Walter (4) berichten Weiteres (5) über *Picen*. Das Material dazu stammte aus Californien; nach Mittheilungen von O. Witt wird es dort auf die Weise erhalten, dafs man den bei der Rectification des californischen Petroleums verbleibenden Rückstand bei starker Gluth der trockenen Destillation unterwirft. Das so gewonnene Roh-

(1) JB. f. 1880, 741. — (2) Zeitschr. Kryst. 5, 307. — (3) JB. f. 1878, — (4) Ber. 1881, 175. — (5) JB. f. 1880, 470.

product schmilzt gegen 250° und besitzt eine grüngelbe Farbe. Nach dem Destilliren, wiederholtem Ausziehen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und hochsiedendem Benzol sowie Umkrystallisiren aus diesem, erschien es gelblich gefärbt und endlich nach sehr lang fortgesetzter Reinigung weifs. Letzteres Product besafs zwar nicht den gleichen Schmelzpunkt (330 bis 335°) wie das von Burg (1) dargestellte (337 bis 339°), allein das daraus gewonnene Oxydationsproduct *(Picechinon)* zeigte die von Burg beschriebenen Eigenschaften nnd stimmte auch das *Bromderivat* von Diesem mit dem von Graebe und Walter in Rücksicht auf Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunk (295°) überein. Der *Siedepunkt* des Picens wurde von de letzteren Forschern mit Hülfe eines von Crafts construirte Luftthermometers zu 520° bestimmt.

W. E. Walitzky (2) stellte einen neuen Kohlenwasse stoff $C_{26}H_{42}$ aus *Cholesterin* durch Einwirkung von Natrium da den Er *Cholesten* oder *Cholesterilen* nennt. Das Reactionspr duct wird mit Aether behandelt und die Lösung in Wasser g geben. Man schüttelt mit erneuten Mengen des letzteren, b es nicht mehr alkalisch reagirt und fügt dann Alkohol zu d oberen Schicht hinzu. Dieser fällt ein Harz, das durch Wasch mit demselben in ein Pulver übergeht, welches zur Reinigun in warmes Wasser, sodann kochenden Alhohol gebracht u endlich in Aether aufgelöst wird. Nach dem Filtriren fügt m unter Umrühren Wasser hinzu, verdunstet den Aether u wäscht die ausfallende Substanz mit Wasser. Sie zeigt sich i reinen Zustande als ein amorphes, weifsliches Pulver, das Alkohol fast unlöslich ist. Dieser Kohlenwasserstoff zeigt m den bereits beschriebenen Körpern der gleichen Zusamme setzung (3) sehr viel Aehnlichkeit. Sie erweichen sämmtli bei 68°, verwandeln sich bei 100° in ein Harz und geben m *Brom* das Derivat $C_{26}H_{34}Br_8$, welches in Aether sowie Alkoh

(1) JB. f. 1880, 470. — (2) Compt. rend. **92**, 195. — (3) Walitzk JB. f. 1876, 938 f.; Zwenger, c-Cholesterilin, JB. f. 1847 u. 1848, 921.

fast unlöslich ist und sich beim Erhitzen schwärzt, ohne zu schmelzen.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

J. Kachler (1) liefs auf *gebromte Fettkörper* Salpetersäure reagiren. *Monobromessigsäure* wird selbst von der Säure mit der Dichte 1,5 sogar beim Kochen nur wenig angegriffen; ein Nitroproduct wurde dabei nicht beobachtet. — *Aethylenbromür* liefert durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure *Monobromessigsäure* unter heftiger Reaction. Operirt man vorsichtig auf dem Wasserbade und kühlt in geeigneter Weise nach Eintreten der Reaction, so läfst sich auf die Art die Bromessigsäure vortheilhaft *darstellen*. — *Monobromisobuttersäure* $CBr(CH_3)_2COOH$ vom Schmelzpunkt 47° geht bei Behandlung mit der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure (auf dem Wasserbade) in *α-Oxyisobuttersäure* (Schmelzpunkt 77 bis 79°) über (2), neben einem brom- und stickstoffhaltigem Oel.

H. Goldschmidt (3) liefs in der Absicht, über die Gleichwerthigkeit beziehungsweise *Ungleichwerthigkeit* der *Kohlenstoffaffinitäten* (4) zu entscheiden, auf verschiedene Kohlenstoffchloride sogenanntes molekulares *Silber* einwirken. *Tetrachlorkohlenstoff* (8 g auf 3 g Ag) lieferte im geschlossenen Rohr bei 200° auf die Weise ausschliefslich *Perchloräthan* C_2Cl_6. Letzteres (5 g mit 5 g Ag) gab erst bei 250° im geschlossenen Rohr an Silber Chlor ab und zwar eine geringe Menge, so dafs die Temperatur auf 280° gesteigert wurde. Bei dieser während 6 Stunden erhalten, lieferte es *Perchloräthylen* C_2Cl_4. Letztere Verbindung zersetzte sich mit Silber kaum bei 300° (während mehrerer Tage); beim Ueberleiten ihres Dampfes über das Me-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 564. — (2) JB. f. 1878, 704. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 736; Ber. 1881, 927. — (4) Vgl. auch Fittica, JB. f. 1878, 382.

tall trat allerdings Zersetzung unter Abscheidung von Kohle ein und zeigte sich die hierbei durch Verdichtung der Dämpfe gewonnene Flüssigkeit als unverändertes Perchloräthylen. — Erhitzt man Tetrachlorkohlenstoff mit einer reichlichen Menge Wasser im verschlossenen Rohr auf 250°, so entsteht Kohlensäure und Salzsäure; erhitzt man aber mit sehr wenig Wasser, so bildet sich auch Kohlenoxychlorid. — Nach diesen Untersuchungen darf wohl mit Sicherheit auf die *Ungleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten geschlossen werden, weil andernfalls nicht einzusehen wäre, warum bei vorstehenden Versuchen nur schrittweise (bei fortwährend erhöhter Temperatur) Abspaltung von Chlor eintrat, beziehungsweise im ersten Experiment nicht neben Perchloräthan noch andere Reductionsproducte sich zeigten. Auch die Bildung von Kohlenoxychlorid aus Tetrachlorkohlenstoff mittelst Wasser steht mit dieser Auffassung in Einklang.

A. Damoiseau (1) stellte mittelst einer Modification Seiner (2) Methode der Bereitung von Substitutionsproducten aus *Chlormethyl* die Körper: *Methylenchlorid*, *Chloroform* und *Tetrachlorkohlenstoff* dar. Die Modification bestand darin, dass die gemischten Dämpfe von Chlormethyl und Chlor ein auf 250 bis 350° erhitztes, mit Thierkohle gefülltes Rohr passirten. Wird mit Brom statt Chlor operirt, so erhält man in gleicher Weise leicht *Methylenbromid*, *Bromoform* und *Tetrabromkohlenstoff*. Mit *Essigsäure* und Chlor erhält man nach derselben Methode bei 300° Chloroform, mit dieser und Brom bei 280 bis 300° Bromoform.

A. Béchamp (3) hat die von Ihm (4) ausgeführten Untersuchungen über die Bildung von *Chloroform* aus Alkohol und Chlorkalk auch an einem anderen Orte veröffentlicht.

C. Willgerodt (5) erhielt einen campherähnlich aussehenden Körper, das *Acetonchloroform* der empirischen Formel

(1) Compt. rend. **92**, 42. — (2) JB. f. 1876, 307, wo statt O. Damoiseau zu lesen ist: A. Damoiseau. — (3) Ann. chim. phys. [5] **22**, 347. — (4) JB. f. 1880, 472. — (5) Ber. 1881, 2451 bis 2460.

$(CH_3)_2CO$, $CHCl_3$, als Er in ein Gemenge von 25 g Aceton und 25 g *Chloroform* nach und nach 5 g gepulvertes Kaliumhydroxyd eintrug. Die Reaction geht unter heftiger Erwärmung von Statten und ist es daher nöthig, den Kolben, der die reagirenden Substanzen enthält, hin und wieder zu kühlen. Nach beendigter Reaction giefst man das zunächst flüssige Product von einer hauptsächlich aus Chlorkalium bestehenden festen Masse ab, zieht diese mit Aether aus und destillirt die vereinigten Flüssigkeiten aus dem Wasserbade. Das Destillat kann mit neuen Mengen Aetzkali zur Gewinnung neuer Mengen Acetonchloroform versetzt werden, da der Gehalt an Aether der Reaction keinen Abbruch thut; aus dem Rückstande gewinnt man das Acetonchloroform durch Destillation mit Wasserdampf derart, dafs man das hinterbleibende Oel mit Wasser übergiefst und das Ansatzrohr des Kolbens mit einer U-Röhre verbindet, die man abkühlt. In dieser sammelt sich dann der neue Körper in wasserklaren Krystallen an, der indefs Wasser einschliefst und daher zur Reinigung hiervon nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether destillirt werden mufs. Er siedet bei 167°, schmilzt zwischen 96 und 97° und ist aufserordentlich leicht sublimirbar. Er löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht auf und zersetzt ammoniakalische Silberlösung zu Metall. — Behandelt man *Bromoform* und Aceton analog der oben angegebenen Methode mit Kalihydrat, so erhält man eine dem Acetonchloroform ähnliche Verbindung (*Acetonbromoform* ?), die bei 167° schmilzt; auch *Tetrachlorkohlenstoff* reagirt in Acetonlösung mit Kali, gleichfalls unter Entstehung eines krystallinischen Products. — Endlich wurde auch von Willgerodt die Einwirkung von Kali auf Benzylchlorid, Methyl- und Aethyljodid sowie Monochlor-α-dinitrobenzol in Acetonlösung versucht.

Nach C. Gustavson (1) gelingt die Umwandlung der *Chlorkohlenstoffe* CCl_4, C_2Cl_4, C_2Cl_6 in die entsprechenden *Bromkohlenstoffe* leicht mittest Aluminiumbromid. Ein den Molekular-

(1) Bull. soc. chim. [2] 36, 556 (Corresp.); Ber. 1881, 1709 (Corresp.).

gewichten $3 CCl_4 + 2 Al_2Br_6$ entsprechendes Gemenge bild- bei einer Temperatur von 100° in verschlossenen Röhren b- handelt 88,7 bis 92,2 Proc. CBr_4; ähnlich verhalten sich d- übrigen Bromide. — Zur Umwandlung von Tetrachlorkohlensto- in *Tetrajodkohlenstoff* CJ_4 verwendet Gustavson eine Lösun- von *Aluminiumjodid* in Schwefelkohlenstoff, welche man dire- aus den Bestandtheilen: Jod, Aluminium und Schwefelkohle- stoff (dem dreifachen Gewicht) durch Hinstellen in einer Flasch- bei gewöhnlicher Temperatur bereitet.

In Fortsetzung Seiner (1) Versuche über die Destillation *misch- barer Flüssigkeiten* hat F. D. Brown (2) auch die Erscheinunge- der Destillation von *Schwefelkohlenstoff* mit *Tetrachlorkohlensto-* untersucht (3). Da beim Mischen dieser Körper eine Ausdeh- nung eintritt (4), so sind zunächst in der folgenden Tabelle di- betreffenden spec. Gewichte der Mischungen mit aufsteigende- Gehalt von Kohlenstofftetrachlorid neben den auf die Weis- berechneten gegeben, dafs die Raumausdehnung gleich 0 ge- setzt wird:

Proc. in Mol. CCl_4	Vol. der Mischung, wenn die Summe der Vol. = 1 ist	Berechnete Dichte	Wahre Dicht-
0	1,00000	1,26575	1,26575
5	1,00109	1,29159	1,29019
10	1,00197	1,31593	1,31334
15	1,00268	1,33892	1,33534
20	1,00320	1,36068	1,35634
25	1,00362	1,38129	1,37630
30	1,00395	1,40084	1,39533
35	1,00416	1,41941	1,41353
40	1,00429	1,43708	1,43094
45	1,00423	1,45391	1,44779
50	1,00410	1,46996	1,46396
55	1,00391	1,48527	1,47949
60	1,00367	1,49991	1,49443
65	1,00338	1,51391	1,50881
70	1,00302	1,52732	1,52272
75	1,00260	1,54016	1,53617
80	1,00212	1,55248	1,54920
85	1,00164	1,56431	1,56175
90	1,00111	1,57568	1,57393
95	1,00056	1,58661	1,58572
100	1,00000	1,59712	1,59712

(1) JB. f. 1879, 62. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 304. — (3) Der Sach- nach gehört diese Abhandlung in den theoretischen Theil des Berichts. *F.* — (4) Dieser JB. S. 38.

Die Siedepunkte der Mischungen gestalteten sich nun bei wachsendem Procentgehalt an CCl_4 folgendermaſsen :

Proc. an CCl_4	Siedepunkt	Proc. an CCl_4	Siedepunkt
0	46,6	55	57,3
5	47,0	60	59,0
10	47,6	65	60,7
15	48,2	70	62,5
20	49,0	75	64,4
25	49,9	80	66,5
30	50,9	85	68,8
35	52,0	90	71,3
40	53,2	95	73,8
45	54,4	100	76,5
50	55,8		

Vorstehende Zahlen gelten für atmosphärischen Druck; indessen wurden auch Versuche in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Apparate angestellt. Auf die Weise konnte constatirt werden, daſs die *Zusammensetzung der Dämpfe* von einem *Flüssigkeitsgemisch* (aus zwei Bestandtheilen) *unabhängig* ist von dem *Druck,* unter welchem das Sieden stattfindet. Nach Wanklyn's (1) und Berthelot's (2) Versuchen sollte indeſs eine Abhängigkeit des Verhältnisses von überdestillirtem Flüssigkeitsgemisch von den Dampftensionen der einzelnen Körper beim Siedepunkte des Gemisches statthaben, und nach Thorpe (3) sollte die Gleichung bestehen : $\frac{x_1}{x_2} = \frac{W_1 M_1 T_1}{W_2 M_2 T_2}$, worin T_1 und T_2 die betreffenden Dampftensionen beim Siedepunkte des Flüssigkeitsgemisches, M_1 und M_2 die Molekulargewichte, W_1 und W_2 die relativen Gewichte in der Mischung, sowie x_1 und x_2 diejenigen in den destillirenden Dämpfen. Sind also Dampfdichten und Dampftensionen von zwei Flüssigkeiten einander gleich ($M_1 T_1 = M_2 T_2$), so muſs folgen : $\frac{x_1}{x_2} = \frac{W_1}{W_2}$. Es zeigt nun die nächste Tabelle die von Regnault gegebenen Dampftensionen für CCl_4 und CS_2 zwischen den Temperaturen 25 und 80° sowie das Verhältniſs der Tensionen $\frac{T_1}{T_2}$:

(1) JB. f. 1863, 59. — (2) Daselbst, 60. — (3) Chem. Soc. J. 1869, 544.

Temperatur	Tension von CCl_4	Tension von CS_2	Verhältnifs der Tensionen	Differenz
25	114,30	361,13	0,3165	—
30	142,27	434,62	0,3273	0,0108
35	175,55	519,66	0,3378	0,0105
40	214,81	617,53	0,3479	0,0101
45	260,82	729,53	0,3575	0,0096
50	314,38	857,07	0,3668	0,0093
55	376,29	1001,57	0,3757	0,0089
60	447,43	1164,51	0,3842	0,0085
65	528,74	1347,52	0,3924	0,0082
70	621,15	1552,09	0,4002	0,0078
75	725,66	1779,88	0,4077	0,0075
80	843,29	2032,53	0,4149	0,0072

Hiernach variiren die Verhältnisse der Dampftensionen der Temperatur proportional, für die Intervallen von 5°; dividirt man in der obigen Gleichung die x durch die resp. Molekulargewichte, so erhält man

$$\frac{\frac{x_1}{M_1}}{\frac{x_2}{M_2}} = \frac{W_1}{W_2} \times \frac{T_1}{T_2};$$

es kann diese Gleichung aber nach den oben erhaltenen Resultaten nicht gelten, da die folgende Tabelle zeigt, dafs die wirkliche procentische Zusammensetzung (an CCl_4) des Dampfgemisches von der nach dieser Gleichung berechneten erheblich abweicht :

Proc. CCl_4 in Mol.	Verhältnifs der Gewichte	Siedepunkt bei 750 mm	Verhältnifs der Tensionen	Product der Gewichts- u. Tensions-Verhältnisse	Berechnete procentische Zusammens. der Dämpfe	Wahre proc. Zusammensetzung der Dämpfe
20	0,5066	49,0	0,3649	0,1849	15,60	9,4
40	1,3509	53,2	0,3726	0,5033	33,48	19,6
50	2,0263	55,8	0,3771	0,7641	43,32	25,8
60	3,0394	59,0	0,3825	1,1626	53,76	33,8
80	8,1053	66,5	0,3947	3,1991	76,19	57,6

Nimmt man an, dafs das Verhältnifs der Dampfvolumina $CCl_4 : CS_2$, welches durch eine gleiche Anzahl von Molekülen producirt wurde, gleich ist dem Verhältnifs der Dampftensionen beim Kochpunkt des Gemisches, so würde die Gleichung lauten :

$$\frac{\frac{x_1}{M_1}}{\frac{x_2}{M_2}} = \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_2}{M_2}} \times \frac{T_1}{T_2}$$

oder $\frac{x_1}{x_2} = \frac{W_1}{W_2} \times \frac{T_1}{T_2}$. Die nächste Tabelle giebt indeſs an, daſs diese Gleichung nur gültig ist, wenn $\frac{T_1}{T_2}$ gleich ist einer Constante, wodurch man erhält $\frac{x_1}{x_2} = \frac{W_1}{W_2}C$.

Procente von CCl_4 in der Flüssigkeit	Berechnete Procente im Dampf	Beobachtete Procente im Dampf	Berechnete Procente mit Annahme von $\frac{T_1}{T_2} = C = 3,5$
20	8,36	9,4	8,05
40	19,90	19,6	18,92
50	27,38	25,8	25,93
60	36,46	33,8	34,43
80	61,22	57,6	58,33

Mit diesen Resultaten stimmt auch das oben erwähnte Factum, daſs bei verschiedenen Drucken der Verlauf der Destillation der gleiche ist; nicht übereinstimmen aber damit die Beobachtungen von Wanklyn, Berthelot und Thorpe bezüglich der Mischungen von Aethyljodid und Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Aethylalkohol, sowie Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol. In letzteren Fällen waren Substanzen zugegen, welche mit Wasser mischbar sind und erscheint es als möglich, daſs Spuren des letzteren die erwähnte Gesetzmäſsigkeit nicht mehr hervortreten lassen.

M. Kutscheroff (1) hat auf das *Monobromäthylen (Bromvinyl)* verschiedene Körper einwirken lassen. Wasser zersetzt dasselbe selbst bei 40stündigem Erhitzen im Paraffinbade auf 160° nur wenig und nicht unter Entstehung einfacher Producte; fügt man indeſs vor dem Erhitzen noch Bleioxyd hinzu, so erhält man eine fast völlige Umwandlung in *Acetylen* neben Bromblei. — Weder essigs. Kalium noch essigs. Silber wirken

(1) Ber. 1881, 1532.

selbst bei einer Temperatur von 160° auf Bromvinyl ein; oxals. Silber gab ein negatives Resultat, zumal das Salz se wie ein besonderer Versuch lehrte, bei 100° durch Wasse Kohlensäure und Silber zerfällt. — Ein Chromsäuregemi welches auf 1 Thl. Säure ungefähr 25 Thle. Wasser entl bildete nach siebentägiger Einwirkung bei 100° im Rohr Spur Oxalsäure neben Kohlensäure, ohne irgend welche n weisbare Menge Essigsäure; eine aus 3 Thln. Kaliumdichro 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser bestehende Misch hatte nach 24 Stunden bei 100 bis 130° allerdings etwas E säure (als essigs. Kali durch Alkohol ausgezogen und als Sil acetat nachgewiesen) entstehen lassen, aber in aufserorden geringer Quantität. Aufserdem entstand hierbei Kohlensä freies Brom und eine kohlige Abscheidung. Die Oxyda durch übermangans. Kalium, dessen Lösung mit Schwefels versetzt war, lieferte bei gewöhnlicher Temperatur gar k Essigsäure, sondern unter vollständiger Oxydation Kohlens und Ameisensäure, welche letztere mittelst des basischen Ei oxydsalzes abgeschieden wurde. — Aus obigen Versuchen also hervor, dafs ein dem *Vinylalkohol* entsprechender *Alde* sofern er überhaupt existenzfähig ist, durch einfache setzungen aus dem Bromvinyl nicht gebildet werden k dieses kann nicht in einfache Wechselwirkung treten, son zerfällt, wenn es angegriffen wird, unter vollständiger Zerset seines Moleküls nach der Gleichung $C_2H_3Br = C_2H_2 +$ I Scheinbar im Gegensatz hierzu steht eine Beobachtung Saytzeff und Glinsky (1), welche fanden, dafs durch wirkung von essigs. Quecksilber auf Bromvinyl Aldehyd geb wird. Indefs nimmt Kutscheroff an, dafs hierbei zunä Acetylen gebildet werde, welches sodann unter Aufnahme Elemente des Wassers in Aldehyd übergehe (2). Diefs w bestätigt durch einen besonderen Versuch, welcher lehrte, *Acetylen* mit Wasser bei Gegenwart von Bromquecksilber schüttelt (welches letztere natürlich aus Bromvinyl mit Qu

(1) JB. f. 1867, 563. — (2) Vgl. Zeisel, JB. f. 1878, 371.

silberacetat entsteht) selbst bei gewöhnlicher. Temperatur in Aldehyd überging.

Lwow (1) bespricht den Einfluſs verschiedener Substanzen auf die *Polymerisation* von *Vinylbromür* mittelst der Wirkung des Lichts. Gechlorte und gebromte Kohlenwasserstoffe, als Auflösungsmittel gebraucht, verhindern die Polymerisation nicht; dieſs thun indeſs *Jodmethyl* sowohl als *Jodäthyl*, welche selbst dem Lichte ausgesetzt bekanntlich Jod abscheiden. Aehnlich wirken freies Jod (in einiger Menge) und Anilin. Flüssiges Schwefligsäureanhydrid beschleunigt die Wirkung des Lichts; Wasser, Luft und Kohlensäure haben keine nachweisbare Wirkung auf die Polymerisation.

L. Aronstein (2) beobachtete eine Umwandlung von *Propylbromid* in *Isopropylbromid* (3), als Er ersteres längere Zeit hindurch auf 250 bis 280° erhitzte. Letzteres wurde durch den Siedepunkt und die Ueberführung in Benzoësäure-Isopropyläther sowie in Isopropylalkohol erkannt. Dieser oxydirte sich zu Aceton.

P. van Romburgh (4) erhielt den von Friedel und Silva (5) (Siedepunkt 106°) sowie von Hartenstein (6) (Allylendichlorid) (Siedepunkt 109°) beschriebenen Körper $C_3H_4Cl_2$, *β-Chlorallylchlorid*, vom Siedepunkt 110°, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Acroleïn* (7). Letzteres wurde wesentlich nach der Methode von Hübner (8) mit der Modification bereitet, daſs man nur 50 g Glycerin (beziehungsweise 100 g saures schwefels. Kalium) auf einmal aus einem 1½ Liter-Kolben destillirt. Später wird das durch einen Scheidetrichter von Wasser möglichst befreite rohe Acroleïn über Bleioxyd rectificirt. Das Reactionsproduct von Acroleïn mit

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 169 (Corresp.). — (2) Ber. 1881, 607. — (3) Vgl. Kekulé und Schrötter, JB. f. 1879, 385. — (4) Over isomere Chlorsubstitutieproducten van Propaan en Propylen, Academisch Proefschrift, Leiden 1881; Bull. soc. chim. [2] **34**, 549. — (5) JB. f. 1872, 323. — (6) JB. f. 1873, 328 f. — (7) Geuther, JB. f. 1864, 338. — (8) JB. f. 1860, 305.

Phosphorpentachlorid kann vor der Rectification, nach Entfernun der niedriger siedenden Antheile und Zerstörung des Phospho oxychlorids durch Wasser, mit Wasserdampf destillirt werde Man erhält sodann neben dem bei 85° siedenden *Acrolein chlorid* (1) (dessen Dampfdichte van Romburgh zu 3,87 fand berechnet 3,846) den erwähnten bei 110° siedenden Körper der Formel $C_3H_4Cl_2$. Die Dampfdichte des letzteren ergab die Zahl 3,825 statt der berechneten 3,846; gegen das polarisirte Licht verhält er sich inactiv. Läfst man auf denselben unter Abkühlung trockenes Chlor einwirken, so geht er in das *Tetra-chlorid*, $C_3H_4Cl_4$, welches zwischen 179 und 180° siedet (bei 756,6 mm B., Thermometer ganz in Dampf), das spec. Gewicht 1,521 bei 15° zeigt, sowie bei der Bestimmung der Dampfdichte d = 6,05 bis 6,07 (berechnet 6,3). Das gleiche Tetrachlorid entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Acroleïnchlorid es ist identisch mit dem von Hartenstein (2) aus β-Chlor allylchlorid (Allylendichlorid) erhaltenen Körper der gleiche Zusammensetzung und ergab ein besonderer Versuch, dafs de von Letzterem angegebene Siedepunkt (171°) auf 180° zu corri giren ist. Hiernach besitzt das in Rede stehende Tetrachlori die *Constitution* $ClCH_2$-CHCl-$CHCl_2$ und ist als *α-β-Chlorpropy lidenchlorid* anzusprechen. *Brom* wirkt in gleicher Weise sowol auf Acroleïnchlorid als auf β-Chlorallylchlorid ein. Man erhä in beiden Fällen das bereits von Geuther (3) beschrieben Product vom Siedepunkte 219 bis 220° (763,8 mm B.; Therm meter ganz in Dampf) der Formel $C_3H_4Cl_2Br_2$. Diefs ist fern identisch mit dem Bromid, welches Hartenstein (2) au Seinem Allylenchlorid erhielt und für welches Er 212° als Sied punkt angab. Nach van Romburgh haben diese Bromid verschiedener Darstellung nicht nur gleichen Siedepunkt, so dern auch gleiches spec. Gewicht = 2,112 bis 2,13 bei 15° (Har tenstein gab 2,083 bei 17,5° an). — Als Nebenproduct bei d Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Acroleïn* beobachtete v a

(1) Geuther, JB. f. 1864, 333. — (2) JB. f. 1873, 328 f. — (3) In d JB. f. 1864 angeführten Abhandlung.

omburgh wie Geuther ein *Trichlorhydrin*, $C_3H_5Cl_3$, das ch aber mit den bekannten Verbindungen dieser Zusammenstzung (1) als isomer erwies. Es siedet zwischen 146 und 48°, zeigt das spec. Gewicht 1,362 bei 15°, die Dampfdichte ,95 (berechnet 5,1) und verhält sich gegen das polarisirte Licht active. Es geht durch Einwirkung von Kali in Acroleïnchlorid eben wenig β-Chlorallylchlorid über und erweist es sich daher ls *β-Chlorpropylidenchlorid* der Constitution CH_2Cl-CH_2-$CHCl_2$. ei einem Versuch, dasselbe synthetisch aus *Acroleïnchlorid* nd Salzsäure zu bereiten derart, dafs letzteres mit der rauchenen Säure im verschlossenen Rohr während 7 bis 10 Stunden n Wasserbade erhitzt wurde, entstand eigenthümlicher Weise *·Chlorallylchlorid*, einer molekularen Umlagerung gemäfs. 'ebrigens läfst sich das β-Chlorallylchlorid durch Einwirkung von hosphorpentachlorid auf *salzs. Acroleïn* (*β-Chlorpropylaldehyd*)(2) halten. — Die Einwirkung von *Metallen* auf Acroleïnchlorid ab keine entscheidenden Resultate, ebenso wie die von *Brom*, it welchem letzteres heftig reagirt, und *Jod* in Gegenwart von luminiumjodid (3). Erhitzt man dagegen das *Acroleïnchlorid* it einem Ueberschufs von Jodkalium während 24 Stunden, so rhält man eine bei 162° (Thermometer im Dampf, B. = 760,4 mm) nter geringer Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit, *Acroinchlorojodid*, C_3H_4ClJ. Dieses besitzt einen stechenden, an llyljodid erinnernden Geruch und scharfen Geschmack und at ein spec. Gewicht von 1,977 bei 15°. Die Dampfdichte eses Körpers zu bestimmen, gelang seiner Zersetzbarkeit egen nicht.

R. D. Silva (4) hat zur Entscheidung der Frage, ob das on Sorokin (5) untersuchte *Chlorjodpropylen* die Constition der Formel CH_3-$CHCl$-CH_2J oder CH_3-CHJ-CH_2Cl betze, den Körper der Einwirkung von Jodwasserstoff unter-

(1) JB. f. 1872, 329 f. — (2) Krestownikoff, JB. f. 1877, 610. —) Gustavson, JB. f. 1876, 239. — (4) Compt. rend. 93, 739. — (5) JB. 1870, 418; f. 1871, 405.

worfen innerhalb eines auf 100⁰ erhitzten Gefäſses, welches mit einem Verdichtungsapparat verbunden war. Auf diese Weise verflüchtigte sich allerdings Isopropyljodid neben Jod und nicht Isopropylchlorid, welches zu vermuthen war. Wurde indeſs mit der Modification operirt, daſs das Chlorjodpropylen mit einer concentrirten, auf seinen Gehalt festgestellten Jodwasserstoffsäure in molekularen Verhältnissen auf dem Wasserbad in verschlossenen Röhren erhitzt wurde, so lieſs sich allerdings eine beträchtliche Menge *Isopropylchlorid* erhalten (vom Siedepunkte gegen 36^0). Hiernach besitzt das Chlorjodpropylen die Formel CH_3-CHCl-CH_2J. Daſs in dem ersteren Experiment kein Isopropylchlorid erhalten wurde, liegt daran, daſs, wie ein besonderer Versuch lehrte, durch einen Ueberschuſs von Jodwasserstoff dieses leicht in Isopropyljodid verwandelt wird.

Nach L. Henry (1) bildet sich bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf *Glycerin* behufs Darstellung von *Allyljodid* zunächst nicht das Trijodhydrin CH_2J-CHJ-CH_2J, sondern das Dijodhydrin $C_3H_5(OH)J_2$, welches sich später in Jod und Allylalkohol spaltet, welcher letzterer sodann in das Jodid übergeführt wird. Zu dieser Annahme veranlaſste ihn die Bemerkung, daſs bei dieser Darstellung Dämpfe von Allylalkohol entweichen. — Derselbe erwähnt im Anschluſs an obige Mittheilung, daſs bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf *Glycerin* nicht Tribromhydrin, sondern *Dibromhydrin* (2) gebildet werde. Dieses ist ein beständiger Körper, der sich beim Erhitzen nicht zersetzt.

L. Henry (3) beobachtete bei der Darstellung von *Allyljodid* nach der gebräuchlichen Methode die gleichzeitige Entstehung von *Allylalkohol*. Dieſs erklärt Er durch die Annahme, daſs anfänglich aus dem Glycerin *Dijodhydrin* (4) sich bilde, das sich in Jod und Allylalkohol spalte, welcher letzterer nun erst in Allyljodid übergehe.

(1) Ber. 1881, 403. — (2) JB. f. 1870, 478. — (3) Ber. 1881, 403. — (4) JB. f. 1872, 328.

A. Pinner und W. Schaumann (1) bewirkten eine Synthese der *Tetrolsäure* (2) mittelst Einwirkung von Kohlensäure auf *Allylendichlorid-Natrium*. Die Reaction wird derart angestellt, dafs man in ein Gemenge gleicher Antheile Allylenchlorid (75 g) und Benzol allmählich dünne Natriumscheiben (32 g) einträgt, während zugleich Kohlensäure das Ganze durchströmt. Bei Anwendung von 75 g Allylenchlorid gebraucht man acht Tage zur Umwandlung. Von der Reactionsmasse, welche Anfangs braun, später heller aussieht, giefst man das Benzol ab, wäscht jene mit Aether, löst unter einer Schicht von letzterem in Wasser und zieht die rohe Tetrolsäure nach Versetzen mit Schwefelsäure durch Aether aus. Man reinigt den Körper durch Sublimation aus dem Oelbade bei 150°; er erscheint sodann in farblosen, bei 76° schmelzenden glänzenden Nadeln. Entgegengesetzt der Angabe Lagermark's (3), dafs diese Tetrolsäure mit Brom zwar anfänglich eine flüssige Verbindung bilde, dafs diese aber nicht unter Bromwasserstoffentbindung, sondern für sich allmählich fest werde unter Entstehung der *Dibromcrotonsäure* vom Schmelzpunkt 95 bis 97°. Dieselbe liefert weder mit Kalilauge noch Silberoxyd glatte Umsetzungsproducte; im ersteren Falle spaltet sich Kohlensäure ab, im letzteren (beim Kochen) hat man Reduction zu Silber neben Bildung von Bromsilber, während sich aus der Lösung feine, bei 115 bis 116° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung eines (polymeren?) *Monobromallylens* abscheiden. Von *Chlor* nimmt die Tetrolsäure direct vier Atome auf.

H. W. Bakhuis Roozeboom (4) hat einige Angaben über das von Eltekoff (5) dargestellte tertiäre *Butylbromid*, (*Trimethylcarbinolbromid*) gemacht. Ersterer erhielt es durch Einleiten von Isobutylen (aus Isobutylbromid und alkoholischem Kali) in Bromwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht. Der

(1) Ber. 1881, 1081. — (2) JB. f. 1871, 578; f. 1879, 624. — (3) JB. f. 1879, 624. — (4) Ber. 1881, 2396. — (5) JB. f. 1873, 333; f. 1875, 273.

Siedepunkt der Verbindung liegt bei 72° (unter 761,5 mm Druck) sein spec. Gewicht beträgt 1,215 bei 20°; bei 100° zeigt es di Dampfdichte 4,70 (berechnet 4,74), über dieser Temperatur di sociirt es sich.

S. Oeconomides (1) hat das aus Isobutylaldehyd (bereitete *Isobutylenchlorür* mittelst alkoholischen Ammoniaks *Monochlorisobutylen* verwandeln können. Die Reaction vollzie sich mit dem vierfachen Volum des Chlorürs an alkoholische bei 12° gesättigtem Ammoniak bei 200 bis 220°, welche Temp ratur man später auf 240° steigern kann. Die danach anz stellende Destillation mufs, da die Ammoniakdämpfe das Rea tionsproduct mit fortreifsen, derart ausgeführt werden, dafs d Destillat kleine, mit Wasser versehene Flaschen passirt, welchem sich das Ammoniak auflösen kann. Aus 210 g Isob tylenchlorür konnten 50 g Monochlorisobutylen erhalten werd Als Nebenproduct entstehen Chlorhydrate basischer Verb dungen. Fügt man zu Monochlorisobutylen unter Abkühl eine Lösung von *unterchloriger Säure*, bis keine sichtbare I wärmung mehr stattfindet und die entstandene Verbindu untersinkt, so erhält man den Körper $C_4H_7Cl.ClOH$; dies zieht man zur Reinigung aus der Rohmasse mit Aether a fällt etwa vorhandenes Quecksilber aus der Lösung dur Schwefelwasserstoff, filtrirt, trocknet über Chlorcalcium, destill den Aether ab und rectificirt das zurückbleibende Oel bis zu Siedepunkte 145°. Das reine Product besitzt die Dichte 1,03 bei 0° und siedet bei 143,5° (Quecksilberfaden ganz in Damp ohne Zersetzung unter einem Druck von 764 mm. — Die M thode der Umwandlung von Chlorüren in Chlorsubstitution producte mittelst alkoholischen Ammoniaks statt alkoholisch Kali's scheint allgemein zweckmäfsig zu sein. Wenigstens g lang es Oeconomides, *Methylchloracetol* (3) mit Leichtigk

(1) Compt. rend. **92**, 1235. — (2) Dieser JB. : Aldehyde. — (3) V JB. f. 1867, 569.

hierdurch in *Monochlorpropylen* vom Siedepunkte 24 bis 26° zu erhalten.

G. Bouchardat (1) erhielt durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf *Monobromamylen* C_5H_9Br keine polymeren Verbindungen desselben, sondern ein Aceton. Werden gleiche Vol. des bei 115° siedenden Monobromamylens und Säure miteinander geschüttelt, so steigt die Temperatur des Gemisches sehr beträchtlich und mufs man daher vorsichtig operiren. Die untenstehende Schicht, welche später (nach 24 Stunden; anfänglich enthält sie die sauren Producte) entsteht, enthält etwas Amylenbromür, welches mit alkoholischem Kali das bei 115° siedende Monobromamylen giebt, während die obenstehende die neuen Producte einschliefst. Diese lassen sich durch Hinzufügen vom zehnfachen Volum Wasser, wiederholtes Destilliren, Abheben der öligen Schicht vom Destillat, Trocknen der letzteren über Potasche und erneuerte Destillation verarbeiten. Man erhält auf die Weise neben wenig Bromamylen eine zwischen 76 und 81° siedende Flüssigkeit der Formel $C_5H_{10}O$, während eine geringe Menge nicht näher untersuchter Krystalle sich beim Hinstellen des Rückstandes im Fractionskölbchen an die Luft abscheidet. Der Körper $C_5H_{10}O$ verhält sich gegenüber Natriumdisulfit wie ein Keton; da er aufserdem bei der Oxydation mittelst Chromsäure Essigsäure liefert, so ist er offenbar *Diäthylaceton* $(C_2H_5)_2CO$ (2). Die Schwefelsäure scheint demnach bei der obigen Reaction eine Abspaltung von Bromwasserstoff zu bewirken, wodurch der Körper C_5H_8 entsteht, der sich mit den Elementen des Wassers zu dem Keton umwandelt, während der freie Bromwasserstoff Amylenbromür bildet : $C_5H_9Br = C_5H_8 + HBr$ und $C_5H_9Br + HBr = C_5H_{10}Br_2$. — Verdünnte (mit dem gleichen Vol. Wasser) Schwefelsäure wirkt ähnlich auf Monobromamylen wie die concentrirte. Doch bildet sich daneben auch ein Alkohol.

(1) Compt. rend. **92**, 316. — (2) JB. f. 1871, 524.

Lwow (1) erhielt nach einer kurzen Notiz ein neues *Amylenbromür* vom Siedepunkte zwischen 110 und 115° mittelst Einwirkung von Zinkmethyl auf Isobutylenbromür.

L. Henry (2) constatirte, daſs als Zwischenproduct bei der Bereitung des Dipropargyls aus *Diallyldibromid* (3) ein Körper der Formel C_3H_3-C_3H_4Br, *Monobromdiallylen*, entsteht (Dampfdichte gefunden 5,40, berechnet 5,49). Letzteres ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft braun färbt, besitzt ein starkes Brechungsvermögen sowie einen dem des Diallyldibromids ähnlichen Geruch. In Wasser sinkt es unter, ohne sich später darin zu lösen; sein Siedepunkt liegt bei circa 150°. Wahrscheinlich besteht dieses Monobromdiallylen aus zwei *Isomeren* der respect. Formeln CH_2=CBr-CH_2-CH_2-C≡CH und CHBr=CH-CH_2-CH_2-C≡CH.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

L. Balbiano (4) untersuchte die Einwirkung von *Natriumäthylat* auf einige *Bromderivate* des *Benzols*. — *Dibrombenzol* vom Schmelzpunkt 89° (1 Mol., in absolut-alkoholischer Lösung) wurde zu dem Ende mit einer Auflösung (?) von (1 Mol.) metallischem Natrium in absolutem Alkohol (10 mal an Gewicht des letzteren) übergossen und das Ganze einige Tage hindurch zum Kochen erhitzt, beziehungsweise später, sollte keine Reaction eingetreten sein, zwanzig Stunden hindurch im verschlossenen Rohr auf 185 bis 190° gebracht. Hierbei entstehen wesentlich drei Producte : Benzol, *Monobrombenzol* und *Phenetol*, den drei Gleichungen gemäſs : I. $C_6H_4Br_2 + 4H = C_6H_6 + 2HBr$; II. $C_6H_4Br_2 + 2H = C_6H_5Br + HBr$; III. $C_6H_5Br_2 + NaOC_2H_5$

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 170 f. — (2) Ber. 1881, 400. — (3) JB. f. 1874, 341 f. — (4) Gazz. chim. ital. **11**, 396.

$+ 2H = C_6H_5.OC_2H_5 + NaBr + HBr$. Brombenzol und Phenetol wurden behufs Trennung von einander in die Nitroderivate verwandelt. — *Monobromanissäure*, nach einer Methode von Salkowski bereitet, vom Schmelzpunkt 218 bis 218,5° (corr.), wurde in den bei 73,5 bis 74° schmelzenden *Aethyläther* verwandelt und dieser in der obigen analogen Weise mit Natrium und absolutem Alkohol, aber ohne Erwärmen zusammengebracht. Nach fünf Minuten hatte sich eine weiſse Masse abgeschieden, welche sich indeſs als ein Natriummonobromanisat erwies. Erhitzte Balbiano trockenes Natriumäthylat mit Monobromanissäureäthylat (zu gleichen Mol.) im Oelbade zwanzig Stunden hindurch auf 160 bis 180°, so zeigte es sich, daſs nur 2,8 Proc. des Aethers eine Umsetzung erfahren hatten. Das Product löste sich nicht völlig in Wasser, sondern lieſs ein braunes Harz zurück, aus welchem durch Destillation mit Wasserdampf eine weiſse glänzende Substanz (in der Vorlage) erhalten wurde, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 60 bis 60,5° schmolz und sich als ein *Monobromanissäure-Aethyläther* erwies, der dem Schmelzpunkt nach mit dem obigen, bei 74° schmelzenden Aether *isomer* ist. Durch Kochen mit Natriumäthylat und später Zersetzen mit Salzsäure konnte daraus eine *isomere Monobromanissäure*, $C_6H_3Br(OCH_3)COOH$, dargestellt werden. Dieselbe krystallisirt in kleinen glänzenden, in kaltem Wasser nicht, in heiſsem sehr wenig löslichen Nadeln, die sich jedoch in Alkohol und Aether lösen; sie schmelzen bei 211,5 bis 212°. Das *Zinksalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Zn$, $4 H_2O$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in feinen langen glänzenden Prismen, die das Krystallwasser bei 160 bis 170° verlieren (das Zinksalz der gewöhnlichen Bromanissäure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser). — Werden 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Monobromanissäure-Aethyläther im verschlossenen Rohr zwanzig Stunden hindurch auf 170° erhitzt, so erhält man gleichfalls die neue Monobromanissäure, aber auſserdem eine *Säure* der Formel $C_{40}H_{47}Br_4O_{23}$, deren Baryumsalz der Formel $C_{40}H_{41}Br_4O_{23}Ba_3$, $21 H_2O$ entspricht.

R. Neville und A. Winther (1) ließen Salpetersäure auf isomere *Dibromtoluole* (2) einwirken und bestimmten die „Stellung" von NO_2 in dem so erhaltenen Nitroproduct durch Ueberführen in das betreffende Tribromtoluol mittelst der Diazoverbindung. Aus dem Dibromtoluol $C_6H_3(CH_3)_{[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}$ erhielten Sie ein zwischen 112 und 113,6° schmelzendes *Tribromtoluol,* von dem Dibromtoluol $C_6H_3CH_{3[1]}Br_{[2]}Br_{[5]}$ ein zwischen 111,2 und 112,8° schmelzendes *Tribromtoluol,* das sich mit dem 1, 2, 4, 5 Derivat (3) identisch erwies. Bei der Nitrirung des Dibromtoluols $C_6H_3CH_{3[1]}Br_{[2]}Br_{[3]}$ entstanden mehrere, nur mislich zu trennende Nitroproducte.

R. Neville und A. Winther (4) stellten aus dem *Monobrom-m-nitrotoluidin* (5) $C_6H_2(CH_3)_{[1]}Br_{[2]}NO_{2[4]}NH_{2[5]}$ durch Reduction mittelst Aethylnitrit *Monobrom-m-nitrotoluol* $C_6H_3CH_{3[1]}Br_{[2]}NO_{2[4]}$ dar. Dasselbe krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 74 bis 75°; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in *o-Monobrom-p-toluidin* über, welches sich anfangs ölig ausscheidet, nach dem Erstarren in einer Kältemischung aber zwischen 25 und 26° schmilzt. Giebt man zu dieser Verbindung Bromwasser in salzs. Lösung, so fällt *Tribromtoluidin* $C_6HCH_{3[1]}Br_{2[2,3]}NH_{2[4]}Br_{[5]}$ aus, welches aus Alkohol in weißen, zwischen 82,5 und 83° schmelzenden Nadeln anschießt. — *Dibromnitro-m-toluidin* (6) läßt sich mittelst Ueberführung in das *Diazoperbromid* und Zersetzung desselben mit Eisessig in ein *Tribromnitrotoluol* $C_6HCH_{3[1]}Br_{[2]}NO_{2[4]}Br_{2[5,6]}$ verwandeln, das in weißen, zwischen 105,8 und 106,8° schmelzenden Nadeln erscheint. Dasselbe wird durch Eisen und Essigsäure in *Tribromtoluidin* $C_6HCH_{3[1]}Br_{[2]}NH_{2[4]}Br_{2[5,6]}$ übergeführt, das mittelst Ausziehen mit Aether, Fällen mit starker Chlorwasserstoffsäure aus der ätherischen Lösung, Waschen des Hydrochlorats mit Aether und Zersetzen desselben durch warmes Wasser oder kohlens. Natrium rein zu erhalten ist. Es bildet Nadeln vom

(1) Chem. Soc. J. **39**, 83. — (2) JB. f. 1880, 486 ff. — (3) Daselbst, 490. — (4) Chem. Soc. J. **39**, 84; Ber. 1881, 418. — (5) JB. f. 1880, 483. — (6) Daselbst, 489.

Schmelzpunkt 118 bis 118,6°. — Löst man *Dibrom-p-toluidin* $C_6H_2CH_{3[1]}Br_{[2]}NH_{2[4]}Br_{[6]}$ (1) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und giebt Bromwasser hinzu, so fällt ein *Tetrabrom-p-toluidin* aus, ein weifser, zwischen 226 und 227° schmelzender Körper. — Folgende Tabelle giebt die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten *Bromnitro-* beziehungsweise *Bromamidotoluole* an :

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
CH_3	NO_2	Br	—	—	—	flüssig.
CH_3	NO_2	—	Br	—	—	Schmelzp. 44,4 bis 45,2°.
CH_3	NO_2	Br ?	—	Br ?	—	Schmelzp. 55°.
CH_3	—	NO_2	Br	—	—	Schmelzp. 31 bis 32°.
CH_3	—	NO_2	—	Br	—	Schmelzp. 81 bis 81,8°.
CH_3	—	NO_2	—	—	Br	Schmelzp. 76,3°.
CH_3	—	—	NO_2	—	Br	Schmelzp. 74 bis 75°.
CH_3	NH_2	Br	—	—	—	flüssig.
CH_3	NH_2	—	Br	—	—	Schmelzp. 30 bis 32°.
CH_3	NH_2	—	—	Br	—	Schmelzp. 55 bis 56°; Schmelzp. der Acetylverb. 156 bis 157°.
CH_3	—	NH_2	Br	—	—	Schmelzp. 30 bis 32°; Schmelzp. der Acetylverb. 113,7 bis 114,6°.
CH_3	—	NH_2	—	Br	—	Schmelzp. 35,6 bis 36°; Schmelzp. der Acetylverb. 167 bis 168°.
CH_3	—	NH_2	—	—	Br	Schmelzp. 78 bis 79°.
CH_3	—	—	NH_2	Br	—	flüssig; Schmelzp. der Acetylverb. 117,5°.
CH_3	—	—	NH_2	—	Br	Schmelzp. 25 bis 26°.
CH_3	NO_2	Br	Br	—	—	Schmelzp. 86,6 bis 87,5° (durch Nitrirung des Dibromtoluols erhalten).
CH_3	NO_2 ?	—	Br	—	Br	Schmelzp. 80 bis 81°.
CH_3	Br	NO_2	—	Br	—	Schmelzp. 69,5 bis 70,2°.
CH_3	—	NO_2	Br	Br	—	Schmelzp. 62 bis 63,6°.
CH_3	Br	Br	NO ?	—	NO_2 ?	Schmelzp. 56,5 bis 57,5°.
CH_3	Br	—	NO_2	Br	—	Schmelzp. 87 bis 89°.
CH_3	Br	—	NO_2	—	Br	Schmelzp. 56,8 bis 57°.
CH_3	NH_2	Br	Br	—	—	Schmelzp. 97 bis 98°.
CH_3	NH_2	Br	—	Br	—	Schmelzp. 45 bis 46°.
CH_3	Br	NH_2	—	Br	—	Schmelzp. 72,5 bis 73,1°; Schmelzp. der Acetylverb. 144 bis 145°.
CH_3	Br	NH_2	—	—	Br	Schmelzp. 33 bis 35°.
CH_3	—	NH_2	Br	Br	—	Schmelzp. 58 bis 59°; Schmelzp. der Acetylverb. 162 bis 163°.
CH_3	—	NH_2	Br	—	Br	Schmelzp. 74,6 bis 75,5°.
CH_3	—	NH_2	—	Br	Br	Schmelzp. 86,4°; Schmelzp. der Acetylverb. 204 bis 205°.

(1) JB. f. 1870, 528 (Wroblewsky).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
CH_3	Br	Br	NH_2?	—	NH_2?	Schmelzp. 52 bis 53°.
CH_3	Br	—	NH_2	Br	—	Schmelzp. 84,6 bis 85°.
CH_3	Br	—	NH_2	—	Br	Schmelzp. 87 bis 88°.
CH_3	—	Br	NH_2	Br	—	Schmelzp. 73°.
CH_3	Br	—	NO_2	Br	Br	Schmelzp. 105,8 bis 106,8°.
CH_3	—	NH_2	Br	Br	Br	Schmelzp. 96 bis 96,8°. Schmelzp. der Acetylverb. 171 bis 173°.
CH_3	Br	NH_2	Br	—	Br	Schmelzp. 100 bis 101,6°.
CH_3	Br	NH_2	—	Br	Br	Schmelzp. 93 bis 94°; Schmelzp. der Acetylverb. 179 bis 181°.
CH_3	Br	Br	NH_2	Br	—	Schmelzp. 82,5 bis 83°.
CH_3	Br	Br	NH_2	—	Br	Schmelzp. 118 bis 118,6°.
CH_3	Br	NH_2	Br	Br	Br	Schmelzp. 223 bis 224°.
CH_3	Br	Br	NH_2	Br	Br	Schmelzp. 226 bis 227°.
CH_3	NH_2	Br	—	NO_2	—	Schmelzp. 180,3 bis 181,3°.
CH_3	NH_2	NO_2	—	Br	—	Schmelzp. 143°.
CH_3	—	NO_2	NH_2	Br	—	Schmelzp. 64 bis 65°; Schmelzp. der Acetylverb. 210,5°.
CH_3	—	NH_2	NO_2	—	Br	Schmelzp. 179 bis 181°.
CH_3	—	NH_2	—	Br	NO_2	Schmelzp. 87 bis 88°.
CH_3	Br	—	NO_2	NH_2	Br	Schmelzp. 124 bis 130°.

R. H. C. Nevile und A. Winther (1) haben die *Dibrommononitrotoluole*, welche sich aus zwei der von Ihnen beschriebenen (2) *Dibromtoluolen* durch directe Nitrirung darstellen lassen, auf die sogenannte „Stellung" ihrer Nitrogruppe nach den geläufigen Methoden untersucht. Die Nitroverbindung aus Dibromtoluol 1, 3, 4 (CH_3 = 1) lieferte auf die Art ebenso wie die aus Dibromtoluol 1, 2, 5 das *Tribromtoluol* 1, 2, 4, 5 (3) (Schmelzpunkt 113,6 bezw. 112,8), daher das in Rede stehende *Dibrommononitrotoluol* aus Dibromtoluol 1, 3, 4 die Constitution $C_6H_2CH_{3[1]}Br_{[3]}Br_{[4]}NO_{2[6]}$, dasjenige aus Dibromtoluol 1, 2, 5 diejenige $C_6H_2CH_{3[1]}Br_{[2]}NO_{2[4]}Br_{[5]}$ besitzt. — Die Nitroverbindung des Dibromtoluols 1, 2, 3 gab mittelst des Diazoperbromids drei Producte, nämlich Nadeln vom Schmelzpunkt 38 bis 44°, Schuppen vom Schmelzpunkt 43 bis 58 und endlich Nadeln, die bei 240° noch nicht schmolzen. Die Trennung beziehungsweise Reindarstellung dieser Körper gelang bis jetzt nicht.

(1) Ber. 1881, 417; vgl. S. 392. — (2) JB. f. 1880, 486 ff. — (3) JB. f. 1880, 489.

L. Claisen (1) studirte das *Benzoylbromid* genauer. Die bis dahin über dasselbe vorliegenden Angaben (2) fand Er durchaus nicht bestätigt, sondern erhielt beim Arbeiten nach diesen entweder überhaupt kein Benzoylbromid (durch Destillation von Benzoylchlorid über Bromkalium), oder eine *Verbindung* desselben mit *Benzaldehyd* (beim Behandeln des letzteren mit Brom oder bei der Einwirkung von Brom auf *Benzyläthyläther)*. Das Benzoylbromid bildet sich durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf *Benzoësäure*, viel leichter indeſs von Phosphortribromid auf dieselbe. Zu dem Ende wird vorher geschmolzene und sodann fein gepulverte Benzoësäure (3 Mol.) mit Phosphortribromid (2 Mol.) bis zur Auflösung derselben am Rückfluſskühler erwärmt, wonach eine gelinde Reaction erfolgt unter reichlicher Entbindung von Bromwasserstoff. Man destillirt das Rohproduct zweckmäſsig im Vacuum von der phosphorigen Säure ab und rectificirt das Destillat unter gewöhnlichem Druck, wodurch man das Benzoylbromid als eine zwischen 218 und 220° siedende Flüssigkeit erhält. Die Ausbeute ist eine gute. Der Körper besitzt das spec. Gewicht 1,5700 bei 15°, erstarrt bei —24° zu einer weiſsen, prismatisch krystallinischen Masse und ist zersetzlicher als Benzoylchlorid, dem es im Uebrigen ähnelt. Direct durch Hinstellen in einer verschlossenen Flasche mit *Benzaldehyd* giebt es die oben erwähnte Verbindung der Formel $C_{14}H_{11}BrO_2$(C_6H_5 CHBr-O-C_7H_5O?), welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther farb- und geruchlose kurzprismatische dicke, bei 69 bis 70° schmelzende Tafeln darstellt, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht, in Petroleumäther nur in der Siedehitze lösen. Diese Verbindung zerfällt übrigens schon an der Luft allmählich in ihre Componenten, beim Destilliren sogleich. — Auch mit *Aceton* vereinigt sich das Benzylbromid; eine Vereinigung mit Fumarsäureäther (3) läſst sich indeſs nicht erzielen.

C. L. Jackson und W. Lowery haben die von Ihnen ausgeführte Untersuchung über *p-Monobrombenzylverbindungen*,

(1) Ber. 1881, 2473. — (2) Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 3, 266; JB. f. 1872, 387 (Paternò). — (3) JB. f. 1878, 713; f. 1879, 683.

worüber bereits berichtet wurde (1), auch in einem anderen Journal (2) niedergelegt. — C. L. Jackson theilte ferner daselbst (3) Seine (4) Arbeit über die relative Ersetzbarkeit des Broms der Gruppe CH_2Br in den isomeren *Monobrombenzylbromiden* mit.

Nach R. Meldola (5) entsteht durch Einwirkung von *Benzylchlorid* (2 Mol.) auf *Diphenylamin* (1 Mol.) am Rückflußkühler und nachfolgender Behandlung mit Salzsäure und Arsensäure des gewonnenen dicken Oels, wovon überschüssiges Benzylchlorid abdestillirt wurde, während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade eine dunkelgrüne Schmelze, die nach dem Auswaschen mit Wasser eine spröde Masse bildet. Dieſs ist ei *Viridin* benannter Farbstoff im rohen Zustande. Zur Reinigung wird er mit kaltem Toluol oder Benzol ausgezogen, wodurch das *salzs. Salz* der Farbbase als bronzefarbenes Pulver erschein Letztere kann hieraus mittelst Alkali unter Hinzufügung von Alkohol und Benzol gewonnen und aus der Benzollösung durch Wasser abgeschieden werden. Leitet man in ihre Benzollösung Chlorwasserstoffsäure, so entsteht das Chlorhydrat in reinem Zustande. Dieses giebt mit Schwefelsäure eine in Wasser nich in caustischen Alkalien leicht lösliche *Sulfosäure*, welche Wol und Seide in dieser Lösung wie Nicholson-Blau färb Aehnliche Farbstoffe entstehen aus Benzylchlorid mittelst anderer Amine.

Shadwell (6) untersuchte die Krystallform von *p-Dibromdiphenyl* vom Schmelzpunkt 164° (7). Es ist monosymmetrisch und zeigt dünne farblose Prismen; a : b : c = 1,11[illegible] : 1 : 0,69635; β = 82°26′. Flächen : (110)∞P, am En[illegible] (011)P∞, (101)—P∞ und ($\bar{1}$01) + P∞. Beobachtete Winkel (011) : (0$\bar{1}$1) = 69°14′, (011) : ($\bar{1}$01) = 47°1$^1/_2$′, (011) : (10[illegible] = 44°26$^1/_2$′; Spaltbarkeit unvollkommen nach (001)0P. D[illegible] optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. D[illegible]

(1) JB. f. 1877, 536 f.; f. 1880, 480 f. — (2) Am. Chem. J. **3**, 246. — (3) Daselbst, 252. — (4) JB. f. 1879, 390; f. 1880, 482. — (5) Ber. 188[illegible] 1385. — (6) Zeitschr. Kryst. **5**, 300. — (7) JB. f. 1874, 405.

wahre Axenwinkel ergiebt sich zu 50 bis 60°. Die Krystalle besitzen einen lebhaften Glanz, starke Brechbarkeit und Dispersion.

J. E. Alén (1) theilte Untersuchungen über die von Clève (2) beschriebenen *δ*- und *ε-Dichlornaphtaline* mit. Salpetersäure von 1,21 spec. Gewicht bildet aus dem *δ*-Dichlornaphtalin bei 140° (im verschlossenen Rohr) *Monochlorphtalsäure;* concentrirte Salpetersäure verwandelt es nach einiger Zeit (während einer Woche damit hingestellt) in *zwei isomere δ-Dichlormononitronaphtaline*, $C_{10}H_5Cl_2(NO_2)$. Das eine schmilzt bei 141,5 bis 142°, das zweite, welches nicht ganz rein erhalten wurde, scheint bei 95° zu schmelzen; beide krystallisiren in Nadeln, die an der Luft eine grünliche Färbung annehmen. Erhitzt man mit rauchender Salpetersäure einige Minuten hindurch in essigs. Lösung, so erhält man aus dem *δ*-Dichlornaphtalin ein *δ-Dichlordinitronaphtalin*, $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$, das in blafsgelben Prismen vom Schmelzpunkt 245 bis 246° krystallisirt, die an der Luft grün werden; wird mit der Salpetersäure gekocht, so entsteht ein *δ-Dichlortrinitronaphtalin*, $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$, ein in abgeplatteten, hellgelben, zwischen 200 und 201° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper. — *ε-Dichlornaphtalin* bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht wie das Isomere gleichfalls Monochlorphtalsäure, gemengt mit deren Nitroderivat; mäfsig concentrirte Salpetersäure giebt beim gelinden Erwärmen *zwei isomere ε-Dichlormononitronaphtaline*, welche in bräunlichen, an der Luft sich braun-violett färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt beziehungsweise 113,5 bis 114° und 139 bis 139,5° krystallisiren; rauchende Salpetersäure in Eisessig verwandelt dieses Dichlornaphtalin in *ε-Dichlordinitronaphtalin* vom Schmelzpunkt 252 bis 253°, hellgelbe, am Licht rothwerdende Nadeln; kocht man mit der Salpetersäure, so bildet sich *ε-Dichlortrinitronaphtalin*, abgeplattete, hellgelbe, zwischen 198 und 200° schmelzende Nadeln. Phosphorpentachlorid wirkt auf *ε-Dichlordinitronaphtalin* unter Entstehung

(1) Bull. soc. chim. [2] **26**, 433. — (2) JB. f. 1876, 405.

eines *Tetrachlornaphtalins* ein, welches verschlungene, bei 159,5 bis 160,5° schmelzende Nadeln zeigt; reducirt man mittelst Zinn, Salzsäure und Essigsäure, so bildet sich *ε-Dichlordiamidonaphtalin*, Nadeln vom Schmelzpunkt 204 bis 205°. Mittelst alkoholischen Kali's läfst sich das Chlor des ε-Dichlordinitronaphtalins durch die Gruppe OC_2H_5 ersetzen, während die Nitrogruppen unberührt bleiben; man erhält auf die Weise *Dinitrodioxynaphtalinäther*, $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$, einen in kleinen gelben, bei 228 bis 229° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

L. Haitinger (1) erhielt das von Ihm (2) aus Trimethylcarbinol dargestellte *Nitrobutylen* durch directe Nitrirung des *Isobutylens* derart, dafs man es in einem Absorptionsapparat (nach Butlerow) der (ganz concentrirten) Salpetersäure entgegenleitet. Das abfliefsende Product mufs grün gefärbt erscheinen. Demselben sind häufig weifse Krystalle beigemengt, welche die Formel $C_4H_8(NO_2)_2$ besitzen und daher *Butylendinitrit* sein dürften. — Wird Nitrobutylen mit dem vier- bis fünffachen Volum concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden hindurch erhitzt, so bildet sich unter reichlicher Kohlensäureentbindung *chlorwasserstoffs. Hydroxylamin*, *Oxybuttersäure* (wahrscheinlich α-) und etwas Ameisensäure. — *Aethylen* giebt mit Salpetersäure kein glattes Nitrirungsproduct (3). — *Amylen* (*Dimethyläthylcarbinol*) (4) giebt bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in der oben bezeichneten Weise *Nitroamylen*, $C_5H_9(NO_2)$, welches eine zwischen 166 und 170° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit vo

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 927. — (2) JB. f. 1878, 429. — (3) Vgl. Kekulé, JB. f. 1869, 348. — (4) JB. f. 1875, 276.

stellt, von hellgelber Farbe und starkem eigenthümlichem Geruch. Mit Brom vereinigt es sich zu einem krystallinischen *Dibromür*. Erhitzt man es 30 Stunden hindurch mit dem zwanzigfachen Volum Wasser im verschlossenen Rohr auf 100°, so entsteht ein Keton neben *Nitroäthan;* durch Erhitzen mit dem fünf- bis sechsfachen Volum concentrirter Salzsäure während 15 Stunden geht es in Essigsäure und Hydroxylamin neben Ammoniak über.

Die Arbeit von Konowaloff (1) über die directe *Nitrirung* von *Isodibutylen (Octylen)* (2) ist an einem anderen Orte (3) ausführlicher mitgetheilt.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

Nach K. Haushofer (4) gehören die Krystalle von *m-Mononitrobenzalchlorid*, $C_6H_4(NO_2)_{[3]}CHCl_{2[1]}$ (5), dem monoklinen System an. a : b : c = 1,2119 : 1 : 1,1874; β = 69°4′. Sie sind dick tafelförmig und zeigen die Combinationen: (100)∞P∞, (110)∞P, (001)0P, (10$\bar{1}$)P∞, (010)∞P∞. Gemessene Winkel : (10$\bar{1}$) : (100) = 56°19′, ($\bar{1}$01) : (001) = 54°37′, (110) : ($\bar{1}$10) = 82°55′.

P. Jannasch und C. Stünkel (6) theilen eine Beobachtung mit, nach welcher α- und *β-Dinitro-p-xylol* (7) aus Eisessig nicht nur in gleichen Formen (glänzende dachförmig zugespitzte Prismen), sondern auch einheitlichem Schmelzpunkt (99 bis 99,5°) zusammenkrystallisiren. Diese (offenbar *Molekül-) Verbindung* läfst sich aus Eisessig mehrfach ohne Aenderung des Schmelzpunktes umkrystallisiren, zerfällt aber durch Krystallisation aus Alkohol in ihre Componenten, nämlich den Nadeln von 123,5° und Tafeln von 93° Schmelzpunkt (8), der

(1) JB. f. 1880, 439. — (2) Vgl. Haitinger (Nitrobutylen), JB. f. 1878, 429. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. 27, 38. — (4) Zeitschr. Kryst. 6, 141. — (5) JB. f. 1880, 542. — (6) Ber. 1881, 1146. — (7) JB. f. 1867, 693; f. 1873, 357; f. 1874, 387. — (8) JB. f. 1870, 535.

isomeren Dinitro-p-xylole. Diese Molekülverbindung besitzt eine bernsteingelbe Farbe.

Nach Fock (1) krystallisirt *Dinitrodiphenylbenzol* (2) monoklin; a : b : c = 0,3980 : 1 : 1,0799; β = 73°55′. Aus Nitrobenzol schiefst es in langen Nadeln an, welche die Flächen zeigen : (110) ∞P, (010) ∞P∞, (011) P∞; beobachtete Winkel: (110) : (1$\bar{1}$0) = 41°52′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 92°7′, (110) : (011) = 64°6′. Es ist sehr unvollkommen spaltbar nach (100) ∞P∞ und zeigt einen schwachen Pleochroïsmus; die Schwingungsrichtung ist auf (010) ∞P∞ $24^3/_4$° gegen die Verticalaxe nach vorn geneigt.

Derselbe (3) hat das *Trinitrodiphenylbenzol* (4) gemessen; es ist rhombisch, hat das Axenverhältnifs a : b : c = 1,4071 : 1 : 1,0074 und krystallisirt in strohgelben Nadeln der Combination (011) $\bar{P}$∞, (012) $^1/_2$ $\bar{P}$∞, (101) $\breve{P}$∞ und (110) ∞P. Letztere Form fehlt bisweilen. Winkel : (101) : (10$\bar{1}$) = 108°48′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 109°12′. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar nach (010) ∞$\bar{P}$∞.

G. Goldschmiedt (5) stellte das *Mononitro-* sowie *Dinitropyren* von Gräbe (6) mittelst salpetrigs. Kaliums und sehr verdünnter Schwefelsäure dar. Zu dem Ende wurde in Aether gelöstes Pyren mit einer concentrirten wässerigen Lösung des Salzes geschichtet und die Säure tropfenweise hinzugebracht. Nach der Einwirkung läfst man einige Zeit (über Nacht) stehen und behandelt das Product mit einem Gemisch von nahezu gleichen Theilen Alkohol uud Chloroform in der Wärme. Das in diesem Lösliche enthält das Mononitroderivat, während das zurückbleibende Dinitroproduct aus gröfseren Mengen Benzol umkrystallisirt, beziehungsweise aus der Benzollösung durch Alkohol gefällt werden kann. Durch Auskochen mit Alkohol wird es gereinigt. Aus der vom Dinitroproduct abfiltrirten Lö-

(1) Zeitschr. Kryst. **5**, 306. — (2) JB. f. 1878, 403; vgl. auch JB. f. 1880, 458. — (3) Zeitschr. Kryst. **5**, 307. — (4) JB. f. 1878, 403; vgl. auch JB. f. 1880, 459. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 615. — (6) JB. f. 1870, 576.

ung krystallisirt das Mononitropyren (1) anfangs mit dem Schmelzpunkt 140°, der indefs nach 8 bis 10 maligem Umkrystallisiren des Körpers aus Alkohol auf 148 bis 149° steigt. Derselbe wurde mit Zinn und Salzsäure in *Monoamidopyren*, $C_{16}H_9(NH_2)$, umgewandelt; da das Reductionsproduct in der Säure fast unlöslich ist, mufs nach der Reaction bis zur völligen Auflösung des Zinns gekocht werden. Man filtrirt sodann die aus weifsen mikroskopischen Nadeln bestehende, freies *Monoamidopyren-Chlorhydrat* $C_{16}H_9(NH_2)$, HCl repräsentirende Masse, ab und zerlegt sie nach dem Waschen mit Salzsäure und Wasser durch wässeriges Ammoniak. Das so erhaltene freie Monoamidopyren läfst sich mittelst Alkohol reinigen, womit es tiefblau fluorescirende Lösungen bildet, derart, dafs man diese mit Wasser fällt. Es zeigt sich sodann in broncefarbigen, metallisch glänzenden quadratischen Blättchen, oder auch in flachen Nadeln; es schmilzt bei 16° und löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol; in Wasser fast nicht. Bei der Bestimmung der Dampfdichte wurde die Zahl 7,70 statt der berechneten 7,49 erhalten. Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt verdünnte Schwefelsäure ein pistaziengrünes, unter dem Mikroskop als quadratische Blättchen erscheinendes Pulver : *schwefels. Monoamidopyren*, $(C_{16}H_9NH_2)_2$, H_2SO_4.

Amine der Fettreihe.

K. Kraut (2) untersuchte mit mehreren Seiner Schüler die *Jodwismuthverbindungen* von *Aminen*, welche mittelst *Jodwismuthkalium* (3) entstehen. Zur *Darstellung* des letzteren giefst man eine Auflösung von 80 g des officinellen Magisterium Bismuthi in 200 ccm Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht lang-

(1) Vgl. Hintz, JB. f. 1877, 390. — (2) Ann. Chem. **210**, 310. — (3) Dragendorff, JB. f. 1866, 821; Jörgensen, JB. f. 1869, 717 (Alkaloïde).

sam in eine solche von 272 g Jodkalium in wenig Wasser, kühlt stark ab, um den gröfsten Theil des Salpeters zu entfernen und füllt die verbleibende Lösung zu einem Liter auf. Sie enthält 54 bis 57 mg Wismuth in einem ccm. Die Formeln der folgenden Verbindungen wurden mit Hülfe dieser Daten und der Bestimmung des Verhältnisses von Jod und Wismuth in den Niederschlägen aufgestellt. — *Jodwismuth-Methylamin*, $5(CH_3)NH_3J . 3BiJ_3$, wurde bei Gegenwart von überschüssigem jodwasserstoffs. Methylamin (20 ccm auf 35 ccm Wismuthlösung), zweckmäfsig unter Zusatz von Alkohol und Erhitzen bis zur Lösung, erhalten; es zeigt einen zinnoberrothen, mikrokrystallinischen Niederschlag, beziehungsweise eine purpurfarbene Krystallisation, die nach dem Zerreiben zinnoberfarben ist. Die Verbindung geht durch Auswaschen mit Alkohol in das folgende Salz über. Dieses, von der Formel $3(CH_3)NH_3J . 2BiJ_3$, kann man zweckmäfsig durch Eintropfen von 5 ccm jodwasserstoffs. Methylamin in 50 ccm Wismuthlösung sowie Erhitzen des Gemisches bis zum Sieden gewinnen. Kalter Weingeist entzieht demselben im frisch gefällten Zustande etwas jodwasserstoffs. Methylamin. — *Jodwismuth-Dimethylamin* bildet sich nach E. Schlösser in verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Der Körper $5(CH_3)_2NH_2J . 3BiJ_3$ entsteht bei Gegenwart von überschüssigem jodwasserstoffs. Dimethylamin (18 bis 55 Mol. auf 10 At. Bi). Nimmt man umgekehrt überschüssiges Jodwismuthkalium (10 At. Bi auf 3,3 bis 6 Mol. $(CH_3)_2NH$), so erhält man einen zinnoberrothen Niederschlag der Formel $3(CH_3)_2NH_2J . 2BiJ_3$, welcher letzterer auch nach dem Erhitzen der mit Weingeist versetzten Mischung bis zum Kochen und Auskrystallisirenlassen gewonnen wird. Im letzteren Falle erscheint die Verbindung in sechsseitigen glänzenden carminrothen Blättern. Auch läfst sich dieselbe aus dem Körper $5(CH_3)_2NH_2J . 3BiJ_3$ darstellen, durch anhaltendes Auswaschen mit 60grädigem (Tr.) Alkohol. Vollzieht man die letztere Operation an dem Salz der Formel $3(CH_3)_2NH_2J . 2BiJ_3$, so resultirt die Verbindung $4(CH_3)_2NH_2J . 3BiJ_3$. — *Jodwismuth-Trimethylamin* wurde von Busse sowie Wulfsberg studirt. Ersterer

erhielt bei Anwendung von überschüssigem Wismuthsalz glänzende carminrothe sechsseitige Säulen der Zusammensetzung 3$(CH_3)_3$NHJ . 2 BiJ_3; Letzterer bei überschüssigem jodwasserstoffs. Methylamin die Verbindung 5$(CH_3)_3$NHJ . 3 BiJ_3. — *Jodwismuth-Tetramethylammonium,* 3 $(CH_3)_4$NJ . 2 BiJ_3, entsteht nach Haberland immer aus den betreffenden Lösungen, gleichgültig, ob Wismuth- oder Methylaminlösung im Ueberschufs ist. Es zeigt sich als amorpher, zinnoberrother Niederschlag. — *Jodwismuth-Triäthylamin,* $(C_2H_5)_3$NHJ . BiJ_3, bildet scharlachrothe, kurzprismatische, anscheinend trikline Krystalle. — *Jodwismuth-Diäthylglycinäthyläther,* [$(C_2H_5)_2$NHJ . $CH_2COOC_2H_5]_3$. 2 BiJ_3, mittelst der Jodwasserstoffverbindung des Diäthylglycinäthers (1) gewonnen, entsteht anfangs als theerige Masse, die aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol in feinen, wie Rothbleierz aussehenden Nadeln krystallisirt. — *Jodwismuth-Triäthylglycin,* analog dem vorhergehenden Salz bereitet, scheidet sich wie dieses anfangs theerig ab. Durch Umkrystallisiren aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol entstehen zwei Salze; das erste zeigt orangegelbe, rechtwinkelige matte, vielleicht tetragonale Tafeln, 3 [$(C_2H_5)_3$NJ . CH_2 . COOH] . 2 BiJ_3; das zweite haarförmige stark glänzende Krystalle der gleichen Farbe, aber der Formel $(C_2H_5)_3$NJ . CH_2 . COOH . BiJ_3. — *Jodwismuth-Trimethylglycin* wurde sowohl mittelst jodwasserstoffs. als salzs. Oxyneurin (2) dargestellt; es besitzt entweder die Zusammensetzung 4[$(CH_3)_3$N . CH_2 . COO] . 3 HJ . 2 BiJ_3 oder 6 [$(CH_3)_3$N . CH_2 . COO] . 4 HJ . 3 BiJ_3 und erscheint es in durchsichtigen haarförmigen Krystallen von orangegelber Farbe. — *Jodwismuth-Piperidin,* 3 $C_5H_{10}NH_2J$. 2 BiJ_3, krystallisirt aus Alkohol in metallglänzenden zinnoberrothen Blättchen. — *Jodwismuth-Essigpiperidin,* C_5H_{10}NHJ . CH_2 . COOH . BiJ_3, krystallisirt aus einem anfänglich theils pulverförmigen, theils harzigen Niederschlag mittelst Weingeist in carminrothen, nach dem Zerreiben zinnoberrothen dicken Massen, die durch Wasser sogleich sich zersetzen. — Sie wurden von Kerling analysirt. — *Jodwismuth-Triäthylsulfinjodid* erhält

(1) JB. f. 1876, 681. — (2) JB. f. 1869, 658, 659; f. 1870, 816, 817.

man nach Merling in drei Formen bei Anwendung von frisch bereitetem Triäthylsulfinjodid. Der Körper $3(C_2H_5)_3SJ.2BiJ_3$ fällt mittelst verdünntem alkoholischem Jodwismuthkalium aus einer alkoholischen Lösung von Triäthylsulfinjodid als orangegelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher durch Waschen mit Alkohol (60grädigem Tr.) in eine rothe krystallinische Verbindung der Formel $2(C_2H_5)_3J.3BiJ_3$ übergeht. Der Körper $(C_2H_5)_3SJ.BiJ_3$ entsteht, wenn verdünnte alkoholische Lösungen (gleicher Mol.) Jodwismuthkalium und Triäthylsulfinjodid rasch mit einander gemischt werden; er ist ein feinkrystallinischer rother Niederschlag, welcher aus kochendem Alkohol unbeschadet seiner Zusammensetzung umkrystallisirt werden kann. Er zeigt sodann carmin- bis zinnoberrothe Nadeln, die allerdings durch anhaltendes Waschen mit letzterem Triäthylsulfinjodid verlieren. Der Körper $2(C_2H_5)_3SJ.3BiJ_3, 9H_2O$ endlich bildet sich bei Gegenwart von überschüssigem Wismuthsalz derart, dafs man in die Lösung von diesem eine verdünnte alkoholische von Triäthylsulfinjodid eintropft. Der so entstehende Niederschlag ist carminroth, mikrokrystallinisch; durch kalten Alkohol wird er weder gelöst noch zersetzt, beim Kochen damit geht er ohne Aenderung der Zusammensetzung in den makrokrystallinischen Zustand über. — Auch *aromatische Amine* liefsen sich in Verbindung mit *Jodwismuth* darstellen. E. Neugebauer erhielt einen dunkelrothen krystallinischen Niederschlag von *Jodwismuth-Anilin*, $C_6H_5NH_3J.BiJ_3$, als Er eine fünfprocentige Jodwismuthkaliumlösung mit einer solchen von jodwasserstoffs. Anilin vermischte. Aus Weingeist, worin er sich leicht löst, krystallisirt er unverändert, hingegen zersetzt ihn Wasser und selbst wässeriger Weingeist unter Abscheidung von Wismuthoxyjodid. — *Jodwismuth-m-Toluidin*, CH_3-$C_6H_4NH_3J.BiJ_3$, bildet sich wie das Anilinsalz nur nach dieser Zusammensetzung und zwar in bräunlichrothen Krystallen oder als carminrothes Pulver; auch dieses wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es schwieriger als die Anilinverbindung löslich ist, nicht zersetzt. *Jodwismuth-p-Toluidin* stellt glänzende carminrothe Blättchen vor. — *Jodwismuth-Dimethylanilin* kann man nach

E. Neugebauer in verschiedenen quantitativen Verhältnissen erhalten. Die folgenden drei Salze entstehen durch Eintropfen von Wismuthlösung in die von jodwasserstoffs. Dimethylanilin. Sämmtliche dieser Dimethylanilinverbindungen sind purpurrothe bis zinnoberrothe Niederschläge, die sich in Alkohol ziemlich schwer auflösen. Die Verbindung A, $2(CH_3)_2NC_6H_5HJ . BiJ_3$, gewinnt man aus 2 Mol. Base und 1 Mol. Wismuthsalz; B, $3(CH_3)_2NC_6H_5HJ . 2BiJ_3$ aus gleichen Mol. der Componenten; C, $4(CH_3)_2NC_6H_5HJ . 3BiJ_3$, durch Umkrystallisiren von A aus weingeistiger Jodwasserstoffsäure. Folgendes Salz stellt man dar durch Eintropfen der Dimethylanilinsalz-Lösung in die von Jodwismuth nach dem Verhältnifs von 2 At. Bi auf 1 Mol. Base : D, $6(CH_3)_2NC_6H_5HJ . 5BiJ_3$. Wäscht man den Niederschlag A anhaltend mit Alkohol von 15 Proc., so geht er in die Verbindung E, $(CH_3)_2NC_6H_5HJ . BiJ_3$, über, welche sich übrigens auch durch Umkrystallisiren des Körpers B aus alkoholischer Jodwasserstoffsäure und Auswaschen der Krystalle mit 12,5 procentigem Alkohol sowie auch direct aus den Lösungen der Componenten erhalten läfst bei Einhaltung des Verhältnisses von 1 At. Bi auf 1 Mol. Base; wenn man den derart erhaltenen Niederschlag anhaltend mit 12,5 procentigem Alkohol wäscht.

Nach R. Behrend (1) entsteht beim Hinzufügen von *Sulfurylchlorid*, gelöst in Chloroform, zu einer abgekühlten Lösung von *Dimethylamin* in Chloroform, neben salzs. Dimethylamin, das sich abscheidet, *Tetramethylsulfamid*, $SO_2[N(CH_3)_2]_2$. Dieses gewinnt man aus der Lösung nach dem Abdestilliren des Chloroforms. Aus Alkohol erscheint es in farblosen Tafeln, die aufser in diesem sich in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in Wasser lösen, bei 73° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Durch Kochen mit Kalilauge wird es allmählich unter Entbindung von Dimethylamin zerlegt. Seine Bildungsgleichung ist : $SO_2Cl_2 + 4NH(CH_3)_2 = SO_2[N(CH_3)_2]_2 + 2NH(CH_3)_2 . HCl$. Läfst man eine geringere Menge (1 Mol. entsprechend) Dimethylamin mit Sulfurylchlorid in Reaction

(1) Ber. 1881, 722, 1810.

treten und zwar unter Erwärmen am Rückflufskühler, so bilde sich neben einem schwefelhaltigen Körper ein Oel der Forme $SO_2[N(CH_3)_2, Cl]$, das mit Aether aufgenommen und nach üb lichen Methoden gereinigt werden kann. Es destillirt zwische 183 und 187° nicht ohne Zersetzung, ist farblos, schwerer al Wasser, in diesem unlöslich und wird es von Säuren wie Alka lien nur wenig angegriffen. Mit Dimethylamin (in Chloroform lösung) entsteht daraus unter Abscheidung von Dimethylamin chlorhydrat sogleich das *Tetramethylsulfamid* : $SO_2[N(CH_3)_2Cl$ $+ 2\,NH(CH_3)_2 = SO_2[N(CH_3)_2]_2 + NH(CH_3)_2 . HCl$.

O. Wallach und Iwan Kamenski (1) haben die bereits erwähnte *Base* aus *camphers. Aethylamin* (2) in gröfserer Reinheit dargestellt und sorgfältiger untersucht. Die Reinigung geschieht mittelst des Chlorhydrats derart, dafs man die Base in absolutem Aether auflöst und in die Lösung trockenes Salzsäuregas leitet, wodurch es sich abscheidet. Aus diesem, $C_{14}H_{24}N_2O . HCl$, welches krystallinisch und zerfliefslich ist, läfst sich die Base von der Formel $C_{14}H_{24}N_2O$ leicht gewinnen; sie siedet zwischen 285 und 286°, liefert ein *jodwasserstoffs. Sal* (gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln) und mittelst Jod äthyl bei 100° ein in langen dünnen Prismen erscheinende *Jodäthyl*-Additionsproduct, $C_{14}H_{24}N_2O . JC_2H_5$, welches in Aethe schwer löslich ist und bei 244 bis 245° schmilzt. Bei der De stillation über Aetzkalk zerlegt sie sich unter Auftreten vo *Pyrrol* und Aethylamin und dieses entsteht auch neben eine bald erstarrenden Oel, wenn ihre salzs. Verbindung mit con centrirter Salzsäure einige Zeit hindurch auf 200° erhitzt wir Letzteres erwies sich als *Camphersäureäthylimid*, C_8H_{14}=(CO =NC_2H_5; es schmilzt zwischen 47 und 48° und siedet bei 27 bis 273°. Dieser Körper tritt übrigens auch als Begleiter d Base $C_{14}H_{24}N_2O$ (durch Einwirkung von Hitze auf campher Aethylamin) bei ihrer Bildung auf; als Spaltungsproduct de selben giebt Er für ihre *Constitution* die Formel C_8H_{14}=[-C(=NC_2H -NC_2H_5-CO-] an die Hand. Zur Bestätigung derselben erga

(1) Ber. 1881, 162. — (2) JB. f. 1880, 519 f.

es sich, dafs das Camphersäureäthylimid mit Phosphorpentachlorid erwärmt ein Product hinterliefs, welches nach Abdestillirung des beigemengten Phosphoroxychlorids mittelst gasförmigem Aethylamin in die Base $C_{14}H_{24}N_2O$ übergeführt werden konnte ($C_8H_{14}(CO)_2NC_2H_5 + PCl_5 = C_8H_{14}(CCl_2, CO)NC_2H_5 + POCl_3$; $C_8H_{14}(CCl_2, CO)NC_2H_5 + NH_2C_2H_5 = C_8H_{14}$ -[-C(=NC_2H_5)-NC_2H_5-CO-] + 2 HCl). — Anschliefsend an obige Mittheilungen berichten Dieselben kurz über die Eigenschaften folgender Verbindungen, welche der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ausgesetzt wurden : *Diäthylmalonamid*, $CH_2(CONHC_2H_5)_2$, durchsichtige sechsseitige Tafeln oder fettglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 149°; *Dimethylsuccinamid*, $C_2H_4(CONHCH_3)_2$, bei 175° schmelzende Blättchen; Diäthylfurfuramid, $C_2H_2(CONHC_2H_5)_2$, weifse, sublimirbare Schuppen vom Schmelzpunkt 182 bis 183°; *pimelins. Aethylamin*, $C_5H_{10}(COOH)_2 . (NH_2C_2H_5)_2$, eine syrupöse Masse, *äpfels. Aethylamin*, eine krystallinische, hygroskopische Masse; *phtals. Methylamin*, krystallinisch, zerfliefslich und *phtals. Propylamin*, von gleichen Eigenschaften; *Aethylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2{=}NC_2H_5$, nadelförmige oder prismatische, bei 78,5° schmelzende und bei 276 bis 278° siedende Krystalle; *Allylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2{=}NC_3H_5$, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 70 bis 71°.

A. C. Oudemans junior (1) hat die *Dichte* des sehr sorgfältig gereinigten und entwässerten *Diäthylamins* als Mittel aus sechs Versuchsreihen in folgenden Zahlen angegeben für die Temperaturen zwischen 0 und 55° :

T	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
D	0,7262	0,7211	0,7159	0,7107	0,7055	0,7002	0,6949	0,6897	0,6844	0,6790	0,6735	0,6680
Differenz		51	52	52	52	53	53	52	53	54	55	55

Hiernach berechnet sich V_t nach der Formel $V_0(1 + 0{,}001398\,t + 0{,}000\,002\,702\,t^2 + 0{,}000\,000\,012\,26\,t^3)$, worin die Brüche mithin die *Ausdehnungscoëfficienten* darstellen.

(1) Arch. néerland. 16, 453.

E. Reboul (1) studirte die Einwirkung von Bromderivaten auf *Triäthylamin*. — *β-Monobrompropylen*, CH_3-CH=CHBr (Siedep. 60°) liefert beim Erhitzen mit wenig überschüssigem Triäthylamin auf 100° im geschlossenen Rohr Nadeln von Triäthylaminbromhydrat und *Allylen*, welches letztere durch die Kupferverbindung erkannt wurde; die Reaction geht indeſs rascher bei Gegenwart von absolutem Alkohol sowie bei der Temperatur 140° vor sich. *α-Monobrompropylen*, CH_3-CBr=CH_2 (Siedepunkt 48°), giebt nach analoger Behandlung mit Triäthylamin die gleichen Resultate; dagegen verbindet sich *Allylbromid* mit letzterem allmählich unter Erwärmen zu *Triäthylallylammoniumbromid*, $BrN\equiv[(C_2H_5)_3, C_3H_5]$, welches in weiſsen, sehr zerflieſslichen Krystallen erscheint. Silberoxyd und Wasser verwandelt dasselbe in ein *Hydroxyd*. Erwärmt man *Allylchlorid* mit Triäthylamin auf 100° in einem verschlossenen Gefäſse, so entsteht *Triäthylallylammoniumchlorid*, $ClN\equiv[(C_2H_5)_3, C_3H_5]$, gleichfalls wie das Bromid ein weiſser, zerflieſslicher Körper, der in Lamellen anschieſst. Mit *Platinchorid* giebt er ein dunkelgelbes, unter dem Mikroskop rhombisch erscheinendes Salz der Formel $(ClN\equiv[(C_2H_5)_3, C_3H_5])_2, PtCl_4$. — Wird das Triäthylallylammoniumbromid mit etwas Wasser destillirt, bis im Halse der Retorte, welche mit einer Vorlage, worin sich ein Gasableitungsrohr befindet, verbunden ist, sich Krystalle zeigen, so geht jetzt beim Wechseln der Vorlage den analog zusammengesetzten Verbindungen ähnlich Allylbromid und Triäthylammonium über, welche sich in dieser wieder vereinigen; allein auſserdem bildet sich *Aethylen* und das erstere Destillat enthält Diäthylamin, wahrscheinlich neben Allylamin. Aehnliche Resultate erhält man bei der Destillation des Triäthylammoniumbromids mit Kali. — Auch die Einwirkung von *Isopropyljodid* sowie Pseudobutylbromid auf *Triäthylamin* wurde von Reboul untersucht. Ersteres (Siedepunkt 91 bis 92°) reagirt (in einem verschlossenen Gefäſse bei 100°) nach einer einfachen Gleichung

(1) Compt. rend. **92**, 1422, 1464; **93**, 69.

derart, dafs Triäthylaminjodhydrat und *Propylen* entsteht: CH_3-CHJ-CH_3 + $N(C_2H_5)_3$ = $N(C_2H_5)_3$, HJ + CH_3-CH=CH_2. Fügt man zu einem Gemenge von 2 Vol. Triäthylamin und 1 Vol. Isopropyljodid 4 Vol. absolutem Alkohol und behandelt das Ganze in gleicher Weise bei 100°, so erhält man neben den erwähnten Producten noch *Isopropyläthyläther*, $(CH_3)_2$=CH-O-C_2H_5, eine zwischen 47 und 48° siedende Flüssigkeit, welche sich nach Versetzen des aus dem Wasserbade destillirten Rohproducts mit Salzsäure abscheidet. Sie besitzt einen an Aethyläther erinnernden Geruch; in reichlicherer Menge entsteht sie, wenn man die Componenten nicht bei 100°, sondern bei 150° zusammenbringt, bei welcher Temperatur sich nur wenig Propylen bildet. — *Pseudobutylbromid*, $(CH_3)_3$≡CBr, welches durch Einwirkung von Trimethylcarbinol auf Phosphorpentabromid erhalten wurde und das zwischen 73 und 74° siedete, greift das Triäthylamin bereits bei gewöhnlicher Temperatur an. Für die Reaction erhitzt man aber die Körper zweckmäfsig im verschlossenen Rohr auf 100°; hierbei bildet sich neben Triäthylaminbromhydrat *Butylen*, [$(CH_3)_3$CBr + $N(C_2H_5)_3$ = $N(C_2H_5)_3$, HBr + $(CH_3)_2$=C=CH_2]. Bei Gegenwart von Alkohol entsteht analog der Umsetzung mit Isopropyljodid aufserdem *Pseudobutyläthyläther*, $(CH_3)_3$≡C-OC_2H_5. Hierzu bringt man zweckmäfsig 1 Vol. Pseudobutylbromid, 1½ Vol. Triäthylamin und 2½ Vol. absolutem Alkohol zusammen und zwar etwa 5 Stunden lang bei 100°. Die Reindarstellung des Aethers geschieht dann derart, dafs man zunächst das Rohr, worin die Reaction sich vollzog, zur Entfernung des Butylens langsam auf 45 bis 50° erwärmt, das Ganze aus dem Wasserbade destillirt, zum Destillat Salzsäure hinzufügt, die oben stehende Flüssigkeit abhebt, trocknet und rectificirt. Der Körper bildet eine zwischen 68 und 69° siedende Flüssigkeit, von starkem, an Allyl- und Amyläther erinnerndem Geruch. — Aus Vorstehendem erhellt also, dafs die secundären und tertiären Halogenverbindungen von Alkoholradicalen sich nicht wie die primären einfach mit Triäthylamin addiren.

E. Duvillier und A. Buisine (1) haben Ihre (2) Arbeiten über die Trennung der *substituirten Amine* im *käuflichen Trimethylamin* mittelst Oxalsäureäther (3) des Ausführlichen veröffentlicht. — Gegenüber den Mittheilungen von Eisenberg (4) betonen Dieselben (5) die Zweckmäfsigkeit Ihres Verfahrens. Im käuflichen Trimethylamin sind daher vorhanden: Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Monoäthylamin, *Monopropylamin* und *Monobutylamin*.

R. T. Plimpton (6) giebt an, dafs durch Einwirkung von *Acetylenbromür* auf *Trimethyl-* und *Triäthylamin* eine complicirte Reaction entstehe, unter deren Producten resp. Tetramethylammoniumbromid und Dimethylamin sowie Tetraäthylammoniumbromid und Diäthylamin sich vorfinden.

O. Wallach und Ernst Schulze (7) geben für die Darstellung von *Propylamin* folgende Vorschrift, die sich zunächst mit der Bereitung von *Salpetersäure-Propyläther* befafst, welches mit Ammoniak das Amin liefert. Für den Aether wird Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht mit Harnstoff (6 g auf ein Liter) bis zum Aufkochen erhitzt, durch die heifse Flüssigkeit während einiger Secunden ein Luftstrom getrieben, von diese Säure sodann 25 g mit 15 g Propylalkohol versetzt, $2^1/_2$ bis 3 Harnstoff sowie etwas Talk hinzugefügt und bis 95° erhitzt welche Temperatur das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer zu zeigen hat. Nun entfernt man die Flamme, giefst sogleich ein frisch bereitetes Gemisch gleicher Volume Säure un Propylalkohol nach, erhitzt von Neuem schnell auf 105° (bi zum Sieden), giefst wieder nach Entfernung der Flamme da Säure-Alkohol-Gemisch nach und verfährt weiter wie oben. Di während des Erhitzens übergegangenen Destillate werden m Wasser gewaschen und rectificirt. Das so gewonnene normal Propylnitrat siedet bei 110,5°. Für die Umwandlung in da

(1) Ann. phys. chim. [5] **23**, 289 bis 356. — (2) JB. f. 1878, 1135; 1879; 1135; f. 1880, 513. — (3) Hofmann, JB. f. 1861, 494. — (4) JB. 1880, 512. — (5) Compt. rend. **92**, 250. — (6) Chem. Soc. J. **39**, 536; Ber. 1881, 1812. — (7) Ber. 1881, 420 bis 422.

Amin erhitzt man 10 Thle. desselben mit 19 Thln. 10procentigem alkoholischem Ammoniak 2 bis 3 Stunden hindurch auf 100° und verarbeitet das Rohproduct auf bekannte Weise. Aus dem Propylamin liefs sich *Dipropyloxamid* als ein bei 162° schmelzender, schon unterhalb dieser Temperatur sublimirender Körper gewinnen.

R. T. Plimpton (1) hat Seine (2) Arbeit über *Amylamine* aus *inactivem Amylalkohol* ausführlicher veröffentlicht; am gleichen Orte berichtete Derselbe über *Amylamine* aus *activem Amylalkohol*, der nach der Darstellungsmethode von Le Bel (3) abgeschieden wurde. Mittelst eines besonders arrangirten, mit einem Le-Bel-Henninger'schen Siedekölbchen versehenen Apparate liefs es sich ermöglichen, dafs in dem Maſse als das Chlorid aus dem Alkohol sich bildete, es überdestillirte. In ungefähr 5 Wochen konnten auf die Weise 760 g Amylalkohol verarbeitet werden. Der gewonnene active Amylalkohol wurde zum Theil mittelst Ueberführung in Cyanat und Cyanurat sowie Behandeln mit Kali, zum Theil mittelst des Bromids und Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Amylamin, und zwar hauptsächlich *Monoamylamin* neben wenig *Diamyl-* und Spuren von *Triamylamin* verwandelt. Das so erhaltene active Amylamin siedet bei 96 bis 97°, das Diamylamin zwischen 182 und 184° und das Triamylamin zwischen 230 und 237°; Siedepunkte, welche ungefähr gleich denen für die resp. inactiven Körper sind. Das active Amylamin besitzt ferner das spec. Gewicht 0,7725 bei 0°, ist linksdrehend, bildet eine zerfliefsliche *Chlorwasserstoffverbindung* und ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes *Platindoppelsalz*, von welchem 2,4 Thle. sich in 100 Thln. Wasser von 14° lösen. Letzteres Salz ist in Alkohol fast unlöslich. Das *Golddoppelsalz* schiefst aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen an. Das active *Diamylamin* besitzt ein dem inactiven gleiches spec. Gewicht von 0,7878 bei 0°; eigenthümlicher Weise ist es rechtsdrehend.

(1) Chem. Soc. J. **39**, 331; Compt. rend. **92**, 531, 882. — (2) JB. f. 1880, 517. — (3) JB. f. 1873, 334.

Die *Chlorwasserstoffverbindung* erhält man als eine glasartige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse, durch welche letztere Eigenschaften sie sich von der inactiven Substanz unterscheidet; es ist gleichfalls rechtsdrehend und zwar energischer als die Base selbst. Das *Platindoppelsalz* ist in Wasser wenig, in Alkohol reichlich löslich; aus verdünntem Alkohol setzt es sich in tafelförmigen Krystallen ab. Das *Golddoppelsalz* löst sich in Wasser nicht, jedoch in Alkohol; es fällt als amorpher Niederschlag mittelst Goldchlorid. Das *Triamylamin* hat das spec. Gewicht 0,7964 bei 13°, ist rechtsdrehend, bildet ein syrupartiges *chlorwasserstoffs. Salz*, dessen wässerige Lösung gleichfalls nach rechts dreht, ein in Wasser nicht, in Alkohol lösliches *Platindoppelsalz*, sowie ein *Golddoppelsalz*, das aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt, die löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser sind.

A. Lipp (1) studirte die Verbindung $C_8H_{15}N$, welche Er bei der Destillation von *Isobutylaldehyd-Ammoniak* erhalten hatte (2), genauer; die Bildung derselben aus letzterem geschieht nicht direct, sondern als Zwischenproduct entsteht dabei der *Körper* $(C_4H_8)_3N_2$ nach der Gleichung $C_{28}H_{62}N_6O = 2(C_4H_8)_3N_2 + 2NH_3 + C_4H_8O$. Letzterer ist in Wasser fast nicht, leicht in Alkohol und Aether löslich und wird durch Alkalien selbst bei Kochhitze nicht verändert; Säuren zerlegen ihn indefs sogleich in Ammoniaksalz und Isobutylaldehyd : $(C_4H_8)_3N_2 + 2HCl + 3H_2O = 3C_4H_8O + 2NH_4Cl$. Derselbe verhält sich dem Hydrobenzamid (3) analog gegenüber *Blausäure*, indem er davon 2 Mol. bindet, und dürfte in Folge dessen als ein *Hydramid der Fettreihe* von folgender Constitution C_4H_8=N-C_4H_8-N=C_4H_8 *(Triisobutylidendiamin)* aufzufassen sein. Die Blausäureverbindung wäre danach (CN)C_4H_8-NH-C_4H_8-NH-C_4H_8(CN). Letztere läfst sich im freien Zustande schwierig, in Verbindung mit *Salzsäure* aber leicht auf die Weise erhalten, dafs man den Körper $(C_4H_8)_3N_2$ in trockenem Aether löst, die berechnete Menge absoluter Blausäure hinzufügt und danach unter Küh-

(1) Ber. 1882, 1746. — (2) JB. f. 1880, 698. — (3) JB. f. 1880, 856.

ng in die Masse trockenes Salzsäuregas leitet. Auf die Weise llt das Chlorhydrat $(C_4H_8)_3(CN)_2(NH)_2 . 2HCl$ in weifsen Kryallen aus; dasselbe löst sich in absolutem Alkohol leicht auf; n Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *lzs. Amidoïsovaleronitril* (1) und Isobutylaldehyd zersetzt: $_4H_8)_3(CN)_2(NH)_2 . 2HCl + H_2O = 2(CN)C_4H_8NH_2 . HCl + C_4H_8O$; rch Erhitzen für sich (am aufsteigenden Kühler) auf 140 bis 5° spaltet es sich unter Entbindung von Ammoniak in die *rbindung* $C_8H_{15}N$, welche übrigens mit Säuren analog dem iisobutylidendiamin sich sogleich in Ammoniaksalz und Isotylaldehyd spaltet. Hiernach könnte derselben die *Constitus* $(CH_3)_2=CH-CH=N-CH=C=(CH_3)_2$ besitzen und wird letztere durch noch wahrscheinlicher, dafs sich mittelst *Brom* die Verndung (nach dem Auflösen in Schwefelkohlenstoff, unter Abihlen) leicht in das *Additionsproduct* $C_8H_{15}N . Br_2$ überführen fst, eine sehr leicht durch Wasser zersetzbare Substanz, mit elchem sich ein braunes Oel abscheidet. Sowohl der Körper $_8H_{15}N$ als auch das Triisobutylidendiamin zersetzen sich bei 250 s 270° nach zehn- bis fünfzehnstündigem Erhitzen neben einem raunen Harz in ein alkalisch reagirendes *Oel,* das ein weifses, Blättchen krystallisirendes salzs. Salz giebt.

H. Goldschmidt (2) untersuchte das *Glyoxalin* (3). Im iphenylamindampf zeigte dasselbe die Dampfdichte 2,27 (Wyfs nd in Schwefeldampf 2,26). Mit Jodmethyl verbindet es sich ı *Methylglyoxalin-Jodmethyl,* $C_3H_3(CH_3)N_2 . CH_3J$, welches an inem Umsetzungsproduct mit Chlorsilber und Platinchlorid, m *Platindoppelsalz* $[C_3H_3(CH_3)N_2 . CH_3Cl]_2PtCl_4$ erkannt wurde, elches letztere in Wasser schwer lösliche, orangegelbe Blätter igt. Verwandelt man das Jodmethylat durch Silberoxyd ins ydroxyd und destillirt letzteres, oder destillirt man ersteres rect mit Kali, so erhält man eine Trimethylamin enthaltende lüssigkeit, von welchem sie durch Erhitzen auf dem Wasserde unter Durchleiten eines Luftstroms nach Hinzufügung von alilauge befreit werden kann. Destillirt man danach das

(1) JB. f. 1880, 698. — (2) Ber. 1881, 1844. — (3) JB. f. 1877, 433 f.

oben aufschwimmende Oel, so erhält man eine bei 195° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung eines *Methylglyoxalins* $C_3H_3(CH_3)N_2$ und den Eigenschaften des *Oxalmethylins* (1). Bei 23° besitzt sie das spec. Gewicht 1,0359. Mit dem direct erhaltenen Methylglyoxalin (2) ist der neue Körper aber nicht identisch, was sich durch Verschiedenheit der betreffenden *Platindoppelsalze* erwies. Von diesen zeigt das oben beschriebene eine Löslichkeit von 3,16 Thln. in 100 Thln. Wasser von 25°, dasjenige aber, welches aus der neuen Base mittelst *Jodmethyl* analog dem obigen dargestellt war, eine solche von 2,20 Thln. in 100 Thln. Wasser der gleichen Temperatur. Destillirt man das mittelst des Jodmethylats gewonnene *Oxydhydrat* der neuen Base, so erhält man das gleiche Product vom Siedepunkte 195°, wie nach Obigem durch Destillation des Methylglyoxalin-Jodmethyls mit Kalilauge. Diefs wurde auch durch die Zusammensetzung des daraus gewonnenen Platindoppelsalzes $(C_4H_6N_2 . HCl)_2 PtCl_4$ bestätigt.

O. Wallach und Ernst Schulze (3) haben neue *Oxaline* (4) dargestellt und untersucht. *Chloroxalmethylin* (5) wurde bereits besprochen, indefs ist zu erwähnen, dafs der Siedepunkt desselben nicht, wie früher angegeben, bei 212°, sondern bei 205° liegt; das spec. Gewicht ist 1,2473 bei 16°. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab die Zahl 4,10 statt der berechneten 4,02. Wird das *jodwasserstoffs. Salz* des Körpers (durchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln) mit Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gewicht und Phosphor sechs Stunden hindurch auf 135 bis 140° erhitzt, so entsteht *Oxalmethylin*, $C_4H_6N_2$, eine bei 197 bis 198° siedende Base vom spec. Gewicht 1,036 und schwachem Geruch. Mit Wasser ist sie mischbar; die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 3,05 statt der berechneten 2,86. Das *Platindoppelsalz* $(C_4H_6N_2 . HCl)_2 PtCl_4$ krystallisirt in Prismen und ist in heifsem Wasser leicht

(1) Wallach und Schulze, diese Seite. — (2) Oben und JB. f. 1877, 434. — (3) Ber. 1881, 422. — (4) Oxaläthylin, JB. f. 1880, 520 f. — (5) JB. f. 1876, 792.

löslich; das *Zinkchloriddoppelsalz* $(C_4H_6N_2 . HCl)_2ZnCl_2$ zeigt große Säulen vom Schmelzpunkt 128°, die in Wasser reichlich und auch in Alkohol löslich sind, aus welcher letzteren Lösung sie durch Aether gefällt werden können. Bringt man Oxalmethylin mit Jodmethyl zusammen, so entsteht unter heftiger Reaction *Oxalmethylinjodmethyl*, $C_4H_6N_2 . CH_3J$, eine strahlig-krystallinische Masse, die mittelst Chlorsilber und danach *Platinchlorid* das *Doppelsalz* $(C_4H_6N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$ in Blättchen abscheidet. — *Chloroxalpropylin* (1), welches nach vorliegenden Mittheilungen das spec. Gewicht 1,09 und die Dampfdichte 5,96 (berechnet 5,65) besitzt, sowie ein in Säulen erscheinendes *jodwasserstoffs. Salz* $C_8H_{13}N_2Cl . HJ$ bildet, läſst sich analog dem Oxalmethylin in *Oxalpropylin* $C_8H_{14}N_2$ überführen. Letzteres ist eine ölige, schwach narkotisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von 0,952 spec. Gewicht (bei 17°) und dem Siedepunkt 229 bis 230°. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab die Zahl 4,80 (berechnet gleichfalls 4,80). Mit *Jodmethyl* vereinigt sich dieses Oxalin leicht zu der Verbindung $C_8H_{14}N_2 . CH_3J$, die löslich in Wasser und ohne Zersetzung schmelzbar ist. Das *Platindoppelsalz* $(C_8H_{14}N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$ zeigt Blättchen, das *Zinkdoppelsalz* $(C_8H_{14}N_2 . HCl)_2ZnCl_2$ säulenförmige, bei 92° schmelzende Krystalle. — Um über die *Constitution* des *Oxaläthylins* (2), Oxalmethylins und Oxalpropylins Aufklärung zu erhalten, wurden die Zinkdoppelsalze der entsprechenden Basen mit gebranntem Marmor gemengt einer höheren Temperatur ausgesetzt. Das Oxaläthylinsalz gab dabei neben Ammoniak und Aethylen hauptsächlich *Pyrrol* und einen bei 136° schmelzenden, weiſsen, strahlig krystallinischen Körper der Formel $C_4H_6N_2$ (*Chloroxaläthylin* giebt bei der Destillation mit Kalk die gleichen Producte mit Ausnahme von Aethylen). Diese Verbindung liefert ein *Platindoppelsalz* der Formel $(C_4H_6N_2 . HCl)_2 PtCl_4$, ist leicht löslich in Wasser und verwandelt sich mit *Jodmethyl* bei 100° in den Körper $C_6H_{10}N_2 . CH_3J$, welcher mittelst

(1) JB. f. 1880, 522, wo statt des richtigen Namens Chloroxalpropylen steht. — (2) JB. f. 1880, 520 f.

Chlorsilber und danach Platinchlorid in das *Platinsal* $(C_6H_{10}N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$ übergeht. Hiernach scheint der Körpe $C_4H_6N_2$ zwei durch basische Radicale vertretbare Wasserstof atome zu besitzen. *Oxalmethylin* zerlegt sich (als Zinkdoppe salz) beim Erhitzen mit Kalk eigenthümlicher Weise derar dafs neben Pyrrol das gleiche Product der Formel $C_4H_6N_2$ w bei Oxaläthylin auftritt. Dieses ist seinen Eigenschaften nach s wohl mit Oxalmethylin *(Paraoxalmethylin)* als Methylglyoxalin (*isomer.* Aus *Oxalpropylin* konnte auf dieselbe Weise neb einer wie Pyrrol sich verhaltenden Flüssigkeit ein bei 250 b 255° siedendes Oel abgeschieden werden, dessen Untersuchur noch nicht beendet wurde.

C. Bodewig (2) untersuchte das *Chloroxaläthylintribrom* von Wallach und Oppenheim (3) krystallographisch. I ist monoklin; a : b : c = 2,0645 : 1 : 1,7960; β = 74°27'; d Krystalle, welche von rother Farbe und langprismatisch sin zeigen die Combinationen : (001) 0P, (101) — P∞, (111) — (Ī11) + P, (110) ∞P und (100) ∞P∞. Beobachtete Winkel (110) : (1Ī0) = 126°37', (Ī10) : (001) = 96°55', (101) : (Ī1 = 110°3'. Spaltbarkeit zeigen die Krystalle nicht; die Au löschungen stehen auf (100) gerade, auf (110) schief. — De selbe mafs das von Wallach (4) dargestellte *Chloroxa äthylinplatinchlorid*, $[(C_6H_9ClN_2)HCl]_2 . PtCl_4$, welches sich monoklin erwies. a : b : c = 1,3680 : 1 : 1,470; β = 71°0'. D (rothen) Krystalle sind bald lang-, bald kurzprismatisch e wickelt, oft auch tafelförmig nach (Ī01) + P∞; die übrig Formen sind : (100) ∞P∞, (110) ∞P, (001) 0P und (012) ½P Beobachtete Winkel : (110) : (Ī10) = 75°26', (Ī00) : (Ī0 = 51°37', (100) : (001) = 71°0'. Eine Spaltbarkeit konnte nic nachgewiesen werden; die Ebene der optischen Axen ste senkrecht zu (010) ∞P∞. Die (positive) Mittellinie für Ge ist nur wenig von der Normalen auf (Ī01) nach hinten geneig

(1) JB. f. 1877, 434. — (2) Zeitschr. Kryst. **5**, 565. — (3) JB. f. 18 446. — (4) Dieser JB. : Säuren der Fettreihe (Diäthyloxamid).

inkel der optischen Axen beträgt in Luft für Gelb unge-
3°.

F. Roth (1) erhielt *Hexamethyltrimethylendiaminbromür* $(CH_3)_6]N_2 . Br_2 . H_2O$ durch Erhitzen von *Trimethylen-* (2) mit einer wässerigen Lösung von *Trimethylamin* ıden hindurch auf 100°. Der neue Körper stellt ls eine farblose Krystallmasse dar, die in Wasser und ı Alkohol leicht löslich ist und aus diesem in Nadeln an-. Sein Krystallwasser entweicht bei 100°; mit salpeters. verliert er sämmtliches Brom; durch Schütteln mit Chlor-n wässeriger Lösung entsteht das entsprechende Chlorür, *Platinsalz* $[(C_3H_6), (CH_3)_6]N_2Cl_2 . PtCl_4$ in Wasser sehr löslich ist.

P. Treadwell (3) erhielt eine Base der Formel $C_{10}H_{16}N_2$ *ylketin),* als Er *Nitrosoäthylaceton* (4) mit Zinn und Salz-reducirte. Man operirt in Antheilen von 30 g Keton und später die Base nach Entfernung des Zinns und Ver-mit Natronlauge durch Wasserdampf über; oder man das Filtrat vom Schwefelzinn ein und versetzt unter Ab-mit festem Natriumhydroxyd. Im ersteren Falle erhält as *Hydrat* der Base in weifsen Massen, die in Wasser löslich sind und in Prismen vom Schmelzpunkt 42,5° iren; im letzteren diese selbst als ein farbloses, schwach isch riechendes Oel vom Siedepunkt 215 bis 217° (corr.). ydrat wird beim Trocknen über Chlorcalcium entwässert. *hlorhydrat* bildet leicht lösliche grofse farblose Krystalle, *atindoppelsalz* $C_{10}H_{16}N_2 . 2 HCl . PtCl_4$ grofse morgenrothe nde Prismen. Dafs das Amin die Molekulargröfse $C_{10}H_{16}N_2$ icht C_5H_8N besitzt, wurde durch die *Dampfdichte* (ge-im Mittel 5,63; berechnet 5,68) dargethan; mit Jodäthyl det es sich selbst bei 130° nicht; in essigs. Lösung wird ch *Brom*wasser in ein gelbes *Additionsproduct* der Formel

Ber. 1881, 1351. — (2) JB. f. 1879, 385. — (3) Ber. 1881, 1461, iehe auch Vict. Meyer und F. P. Treadwell, Ber. 1881, 1150. — f. 1878, 427.

$C_{10}H_{16}N_2Br_2$ umgewandelt, das sich schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder in seine Componenten zerlegt. Mit *Silbernitrat* giebt es die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2 . AgNO_3$, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich beim Kochen damit in ihre Componenten zerlegt. — Das zuerst von Gutknecht (1) analog dem Diäthylketin aus dem *Nitrosomethylaceton* (2) erhaltene *Dimethylketin* $C_8H_{12}N_2$ ist nach V. Meyer und Treadwell eine in weifsen harten Prismen krystallisirende Verbindung, die sich aus dem Rohproduct nach Abscheidung des Zinns als Schwefelzinn durch Destillation mit Wasserdampf als *Hydrat* (weiche seideglänzende Nadeln) zweckmäfsig gewinnen läfst. Letzteres verliert über Chlorcalcium das Wasser und geht sodann in die Prismen über, welche bei 87° schmelzen. Das *Platindoppelsalz* $C_8H_{12}N_2 . 2 HCl . PtCl_4$ krystallisirt nach Gutknecht mit 4 Mol. Krystallwasser. — Zur Gewinnung des *Dipropylketins* bereitete Treadwell sich zunächst *Nitrosopropylaceton* mittelst *Propylacetessigäther* (3), analog dem Verfahren von Meyer und Züblin (4). Der Aether wurde mittelst des entsprechenden Alkylbromids dargestellt und das zwischen 200 und 210° destillirende Product verwendet. Zur Darstellung des Ketons brachte Er 43,25 g Propylacetessigäther mit 15 g Kalihydrat in conc. Lösung zusammen, wonach sich unter starkem Erwärmen Propylacetessigäther-Kalium bildete, fügte sodann ungefähr ein Liter Wasser (bis zur Auflösung) hinzu, danach 14,3 g Kaliumnitrat in Lösung, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, gab Natronlauge bis zur Alkalinität hinzu und schüttelte mit Aether das Nitrosopropylaceton aus, welches nach dem Abdunsten des Aethers über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurde. Auf diese Weise bilden sich grofse glasglänzende Blätter des *Nitrosopropylacetons*, CH_3-CO-CH(NO)-CH_2-CH_2-CH_3, vom Schmelzpunkt 49,5°. Mittelst Zinn und Salzsäure geht es in *Dipropylketin* $C_{12}H_{20}N_2$ über, das aus dem salzs. Salz des Rohproducts mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgezogen, ge-

(1) Inauguraldissertation. Zürich 1880. — (2) JB. f. 1878, 427. — (3) Vgl. Conrad und Limpach, JB. f. 1878, 706. — (4) JB. f. 1878, 426 f.

rocknet und fractionirt wurde. Es siedet zwischen 235 und 40°, nicht ohne Zersetzung, riecht stark narkotisch, färbt sich n der Luft braun, giebt mit Wasser kein Hydrat und löst sich diesem schwer auf. Das *Platindoppelsalz* $(C_{12}H_{20}N_2 . HCl)_2PtCl_4$ ystallisirt in rothen, ziemlich schwer in Wasser löslichen Okëdern, aus dessen Analyse das Resultat entsprang, daſs die ise *einsäurig* sei. Mit *Silbernitrat* entsteht daraus die Verbinng $C_{12}H_{20}N_2 . AgNO_3 . H_2O$, die in kaltem Wasser schwer, in ifsem unter Zersetzung leicht löslich ist und sich rasch dunkel rbt. Auch giebt sie eine unbeständige *Bromverbindung*. — ícksichtlich dieser Abhandlung macht Vict. Meyer (1) einige merkungen über *Dampfdichtebestimmungen*. Um zu erproben, eine Substanz die Versuchstemperatur ohne Zersetzung auslt, erhitzt man sie in einem kleinen, zu einer Spitze ausgegenen und zugeschmolzenen Röhrchen innerhalb der Heizssigkeit eine halbe Stunde hindurch zum Kochen und bricht nach die Spitze unter Wasser von der gleichen Temperatur), bei welcher diese vorher und zwar fast innerhalb des letzren (so daſs sie nur wenig hervorragte) zugeschmolzen war. ritt aus der Spitze dadurch Gas aus oder Wasser in dieselbe n, so hat eine Veränderung des betreffenden Körpers stattefunden.

C. Böttinger (2) erwähnt, daſs beim Erhitzen des *amidolyoxyls. Calciums* (3) oder besser beim Destilliren des Kalkalzes eines Condensationsproductes von amidoglyoxyls. Ammon (3) mit Natronkalk eine Base von den Eigenschaften des *Pyrrols* sich bilde.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (4) lieſsen *Chloroform* auf *Pyrrolkalium* einwirken und erhielten dadurch *Monochlorpyridin (Isochlorpyridin)* C_5H_4ClN. Zur Darstellung desselben wird der zwischen 110 und 135° siedende Antheil des Thieröls zunächst von den Nitrilen der Fettsäuren völlig befreit und sodann die von 120 bis 135° destillirende Fraction des-

(1) Ber. 1881, 1466 (Anm. 2). — (2) Ber. 1881, 48. — (3) JB. f. 1879, 02. — (4) Gazz. chim ital. 11, 224, 300; Ber. 1881, 1153.

selben derart auf *Pyrrolkalium* verarbeitet, daſs man sie am Rückfluſskühler auf 100° erwärmt und allmählich durch Hineinbringen von Kügelchen Kaliums in eine anfänglich blaue, später weiſse krystallinische Masse verwandelt. Diese ist die Kaliumverbindung des Pyrrols, welche man von beigemengten Kohlenwasserstoffen durch Filtration befreit und mit Aether abwäscht. Für die Reaction mit Chloroform, welche, wenn man dasselbe rein verwendet, sehr heftig ist, verdünnt man 50 g des letzteren mit 500 bis 600 g wasserfreien Aethers und bringt 60 g Chloroform hinzu. Nachdem die anfänglich sich bis zum Sieden erhitzende Flüssigkeit angefangen hat zu erkalten (nach etwa einer halben Stunde), wird sie circa 2 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt, danach von ihr der Aether abdestillirt, der Rückstand (welcher neben der neuen Base *Pyrrolroth* (1), Pyrrol, Chloroform und Chlorkalium enthält) mit Wasser und Salzsäure in einer geräumigen Porcellanschale eine Stunde hindurch zum Sieden erhitzt (und das Pyrrol in Pyrrolroth zu verwandeln), nach dem Erkalten mit einem Ueberschuſs von Kaliumhydroxyd versetzt und nun das Ganze mit Wasserdampf destillirt. Das wässerige Destillat trennt man vom zugleich übergehenden Oel, destillirt ersteres noch wiederholt zur Gewinnung des darin gelösten gleichen Oels für sich und schüttelt es endlich zur Erlangung des Restes an diesem mit Aether aus. Die derart gewonnenen vereinigten Oelmengen müssen zur Entfernung von etwas Pyrrol mit höchst concentrirter Salzsäure unter 1 bis 1½ atm Druck behandelt werden, wonach die neue Base C_5H_4ClN daraus mit dem *Siedepunkt* 148° bei 743,5 mm B resultirt. Sie bildet im Uebrigen eine ziemlich bewegliche, stark lichtbrechende, durchdringend charakteristisch, etwas nach Pyridin riechende Flüssigkeit, die etwas schwerer als Wasser ist, in welchem sie sich nicht unbedeutend löst. Weder an der Luft noch am Lichte erleidet sie eine Veränderung (im Gegensatz zu Pyrrol) und wird weder durch Salzsäure noch Salpetersäure, selbst beim Kochen, zerstört. Auch conc. Schwefelsäure bräunt

(1) JB. f. 1873, 602.

sie beim Kochen nur wenig. Mit Säuren verbindet sie übrigens sich zu zerfliefslichen *Salzen*. Die *Dampfdichte*bestimmung ergab die Zahl 57 statt 56,75. *Chlorwasserstoffs. Monochlorpyridin* $C_5H_4ClN . HCl$ wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung unter der Luftpumpe in dicken farblosen glänzenden, sehr zerfliefslichen Krystallen erhalten, die sich beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzen. Das *Platindoppelsalz* $(C_5H_4ClN . HCl)_2PtCl_4$ fällt aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base in conc. Salzsäure in feinen, schwach gefärbten Nadeln aus; mit einem Mol. *Krystallwasser* verbunden erhält man es aus der wässerig-salzsauren Lösung nach dem Verdunsten über Schwefelsäure als orangerothen Körper. Dieser verwittert an der Luft und verliert das Wasser über Schwefelsäure im Vacuum völlig; er ist (nach Untersuchung von G. la Valle) *monoklin*. Axenverhältnifs $a : b : c = 1,1966 : 1 : 1,1718$; $\eta = + X : + Z = 109^\circ 48'$. Beobachtete Formen und Combinationen : (110), ($\bar{1}$01), (101), (011). Winkel : (110) : ($\bar{1}$10) = 83°13′30″, (110) : (101) = 57°17′, ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 68°3′. Spaltbarkeit vollkommen nach (110), unvollkommen nach ($\bar{1}$01). Auf der Fläche (110) befindet sich eine Ebene der gröfsten Auslöschung, welche der Kante (110) : ($\bar{1}$10) fast parallel ist. Die Krystalle sind hauptsächlich nach dem Prisma (110) ausgebildet; sie lösen sich wenig in Wasser, sehr wenig in Alkohol und nicht in Aether. Uebergiefst man das wasserfreie Platindoppelsalz mit Wasser, so bindet es zunächst Krystallwasser, erwärmt man aber nun, beziehungsweise kocht man zur völligen Zersetzung mehrere Stunden, so scheidet sich ein in Wasser, Säuren wie Alkohol unlösliches, schwefelgelbes Pulver aus, der Formel $(C_5H_4ClN . Cl)_2$, $PtCl_2$. — *Nascirender Wasserstoff* scheidet aus dem Monochlorpyridin das Chlor nicht aus, Jodwasserstoff für sich oder bei Gegenwart von Phosphor beziehungsweise Jodkalium, sowie Zinkstaub waren ohne Wirkung. Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung sowie Zink und Salzsäure bilden das *Wasserstoffadditionsproduct* $C_5H_{10}ClN$, allerdings unter Entstehung einer beträchtlichen Menge Ammoniak, wodurch die Ausbeute eine schlechte

wird. Letztere Thatsache verhinderte die Untersuchung dieses Products im freien Zustande, zumal dasselbe in Wasser außerordentlich leicht löslich ist; indeſs konnte das *Platindoppelsalz* $(C_5H_{10}ClN . HCl)_2PtCl_4$ untersucht werden. Um dieses frei von Ammoniak zu erhalten, muſs man die Lösung, welche die freie Base enthält, mit Wasserdampf destilliren, das Destillat mit Aether ausschütteln, diesen verdampfen und nun nach dem Versetzen mit Salzsäure partiell mit Platinchlorid fällen. Die letzten Fractionen sind ammoniakfrei. Das so gewonnene Platinsalz zeigt sich aus conc. Lösung in Blättchen von goldgelber Farbe und krystallwasserfrei, aus verdünnter Lösung (durch Hinstellen über Schwefelsäure) schieſst es in dicken, orangerothen, *ein Mol. Wasser* einschlieſsenden Krystallen an. Letztere verlieren indeſs schon an der Luft einen Theil, im Vacuum völlig das Krystallwasser; sie sind monoklin mit dem Axenverhältniſs a : b : c = 1,2093 : 1 : 1,0938; $\eta = + X : + Z =$ 113°55′20″. Beobachtete Formen und Combinationen (110), ($\bar{1}$01), (011), ($\bar{1}$11); Winkel : (110) : ($\bar{1}$10) = 84°16′, ($\bar{1}$01) : (110) = 71°15′, (011) : (110) = 44°13′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$11) = 43°52′ (ber. 43°50′). Spaltbarkeit mittelmäſsig nach ($\bar{1}$01), unvollkommen nach (110). Ebene der gröſsten Auslöschung auf die Fläche (110) unter einem Winkel von 53° mit der Kante (110) : ($\bar{1}$10). Die Krystalle zeigen die Form ($\bar{1}$01) stark entwickelt und haben stets die Fläche ($\bar{1}$11). — Gegen *Methylenchlorid*, welches, in der Hoffnung, Pyridin zu erhalten, mit *Pyrrolkalium* zusammen gebracht wurde, reagirt dieses selbst bei sehr hoher Temperatur nicht. — Läſst man *Chloroform* auf *Homopyrrolkalium* (Methylpyrrolkalium) (1) in der für Pyrrolkalium analogen Weise einwirken, nur mit der Modification, daſs man das Rohproduct mehrere Stunden hindurch mit conc. Salzsäure auf 180° im verschlossenen Rohr erhitzt; so erhält man den Körper $C_5H_3(CH_3)ClN$ oder wahrscheinlich ein Gemenge von Isomeren dieser Formel. Der Siedepunkt desselben liegt zwischen 160 und 170°;

(1) JB. f. 1880, 1127.

das *Platindoppelsalz* $[C_5H_3(CH_3)ClN . HCl]_2PtCl_4$ bildet orangerothe Krystalle.

G. L. Ciamician und L. Danesi (1) haben das von Weidel und Ciamician (2) durch trockene Destillation von Leim zuerst erhaltene *Pyrocoll*, $C_{10}H_6N_2O_2$, näher untersucht. Sie ließen zu dem Ende Brom (2 Thl.) auf dasselbe (1 Thl.), anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später im verschlossenen Rohr bei 120° (2 Stunden hindurch) einwirken, bei Gegenwart von Essigsäure, in welcher das Pyrocoll aufgelöst war. Man erhält auf die Weise *Monobrompyrocoll*, das, nachdem es aus dem Rohproduct durch Wasser abgeschieden ist, durch Kochen mit Essigsäure von wenig Unlöslichem geschieden und aus der Lösung, welche mittelst Thierkohle entfärbt werden muſs, gereinigt, durch Wasser wieder gefällt werden kann. Um es von jetzt noch anhängenden geringen Mengen eines Dibromderivats und unverändertem Pyrocoll zu befreien, sublimirt man die Masse vorsichtig, wodurch das Monobrompyrocoll, welches schon bei wenig erhöhter Temperatur sich verflüchtigt, zuerst sublimirt. Dasselbe zeigt schwach gelbliche Schuppen von Perlmutterglanz; aus ätherischer Lösung krystallisirt es in Nadeln von der Formel $C_{10}H_5BrN_2O_2$, die zwischen 190 und 192° schmelzen. Da Brom keine Spaltung des *Pyrocolls* bewirkte, so geben Ciamician und Danesi demselben folgende *Constitutionsformel* : $C_4H_3N=(CO)_2=C_4H_3N$, welche diejenige von 2 Mol. Carbopyrrolsäure (3) ist, aus welchen 2 Mol. Wasser ausgetreten sind, wodurch sich ein *Diketon* gebildet hat.

Nach weiteren (4) Mittheilungen von G. L. Ciamician (5) über das *Homopyrrol* geht dasselbe, wenn es als Kaliumsalz mit Kaliumhydroxyd verschmolzen wird, in die zwei isomeren α- und *β-Carbopyrrolsäuren* (6) über. Zu dem Ende trägt man 20 g Homopyrrolkalium in 100 bis 120 g schmelzendes, entwässertes Kali ein; man unterbricht die Operation, nachdem

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 330. — (2) Dieser JB. : Thierchemie. — (3) JB. f. 1880, 811. — (4) JB. f. 1880, 1127. — (5) Gazz. chim. ital. **11**, 226; Ber. 1881, 1053. — (6) JB. f. 1880, 812.

eine herausgenommene Probe der homogen gewordenen Masse beim Auflösen in Wasser nur Spuren von Homopyrrol liefert und sich beim Ansäuren ein ganz schwacher Geruch nach Blausäure zeigt. Die Masse löst man sodann in Wasser, neutralisirt mit sehr verdünnter Schwefelsäure (um völliges Verharzen zu vermeiden), filtrirt von wenig harzigen Substanzen ab, schüttelt rasch, ehe sich die Flüssigkeit unter Rothwerden und Abscheiden von Harz zu zersetzen vermag, mit Aether und wiederholt das Ausschütteln einige Male. Nach Verdunsten des letzteren erhält man aus der Lösung eine gelblichrothe, krystallinische, sehr bald in Dunkelbraun übergehende Masse, ein Gemenge der erwähnten Säuren. Diese lassen sich mittelst essigs. Blei, welches man zu der mit Thierkohle entfärbten wässerigen Lösung der Masse hinzusetzt, trennen. Der hierdurch entstehende Niederschlag enthält das Bleisalz der β-Carbopyrrolsäure, während die Lösung dasjenige der α-Carbopyrrolsäure einschliefst. Letztere kann aus der durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Lösung durch Eindampfen über Aetzkalk gewonnen, dagegen mufs, um Zersetzung zu vermeiden, die wässerige Lösung der freien β-Carbopyrrolsäure mit Aether ausgeschüttelt werden. — Im Kohlensäurestrom erhitzt verwandelt sich das Homopyrrolkalium in zwei isomere *Homocarbopyrrolsäuren*. Diese Umwandlung wird der Art ausgeführt, dafs man je 20 g des letzteren in eine weite, innerhalb eines Luftbades von 180 bis 120° sich befindende Glasröhre bringt und trockene Kohlensäure darüber leitet. Nach zwei Stunden circa ist ein Theil des Homopyrrols als solches abdestillirt und hat sich ein Procefs im Sinne der Gleichung : $2\,C_4H_3(CH_3)NK + CO_2 = C_4H_2(CH_3)(COOK)NK + C_4H_3(CH_3)NH$ vollzogen. Es sind also basische Salze der Homocarbopyrrolsäuren entstanden; um aus diesen die Säuren zu gewinnen, säuert man die Masse zunächst an, zieht mit Aether aus, löst den Verdampfungsrückstand des Auszugs in Wasser auf, entfärbt mit Thierkohle und verwandelt die Körper analog dem Verfahren bei der Trennung der isomeren Carbopyrrolsäuren in die *Bleisalze*. Das leichtest lösliche derselben ist das der *α-Homocarbopyrrolsäure;* sie schmilzt bei

69,5°, bildet aus Wasser umkrystallisirt farblose Blättchen und verwandelt sich durch Destillation ihres Kalksalzes mit Kalk in α-*Homopyrrol*, C_5H_7N, einer zwischen 147 und 148° bei 750 mm B. siedenden Flüssigkeit. Die *β-Homocarbopyrrolsäure* gewinnt man aus dem schwer löslichen Bleisalz; aus ihrer wässerigen Lösung, welche leicht zersetzbar ist, muſs sie mit Aether ausgeschüttelt werden und erhält man sie dadurch in weiſsen, bei 142,4° schmelzenden Krystallkrusten. Sie liefert beim Erhitzen ihres Kalksalzes mit Kalk *β-Homopyrrol*, C_5H_7N, welcher Körper bei 742,7 mm B. den Siedepunkt 142 bis 143° zeigt. Hiernach ergiebt es sich, daſs der zwischen 140 und 150° siedende Theil des *animalischen Theers* zwei isomere Homopyrrole enthält.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) haben im nicht basischen Theile des *animalischen Theers* noch ein *drittes Homologes* des *Pyrrols* (2), das *Trimethylpyrrol*, aufgefunden. Dasselbe wird auf die Weise abgeschieden, daſs man die zwischen 170 und 200° siedende Fraction des rohen Thieröls zunächst zur Entfernung der Fettsäurenitrile wiederholt mit Kali kocht, sodann fractionirt, die Fractionen 180 bis 195° und 195 bis 205° absondert, jede für sich mit Kalium längere Zeit auf dem Oelbade behandelt, das sich bildende feste Kaliumderivat von der flüssigen Masse durch Abgieſsen befreit, nach Hinzufügen von Wasser mit Dampf destillirt und endlich das aus der Vorlage abgesonderte Oel fractionirt. Dabei zeigte es sich, daſs die beiden oben erwähnten Fractionen die gleichen Resultate ergaben. Es wurden Destillate von den Siedepunkten beziehungsweise 180 bis 182°; 188 bis 190° und 190 bis 195° erhalten, welche sämmtlich nach der Formel $C_7H_{11}N$ zusammengesetzt waren. Diese Körper, welche wahrscheinlich *Isomere* des *Trimethylpyrrols*, $C_4H(CH_3)_3NH$, darstellen, sind frisch bereitet farblose Oele, die sich aber mit groſser Leichtigkeit sowohl am Licht als an der Luft gelb bis endlich schwarzbraun färben. Sie besitzen einen ziemlich starken unangenehmen, etwas an

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 336; Ber. 1881, 1338. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 1127.

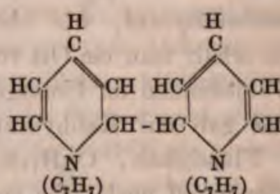
Pyrrol erinnernden Geruch, lösen sich wenig in Wasser und werden aus ihrer Lösung in concentrirten Mineralsäuren nicht nur durch Alkalien, sondern auch Wasser ausgefällt. Nach der Suspension in diesem geben sie mit Quecksilberchlorid einen weißen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Ihre Lösung in letzterer giebt durch Kochen mit Platinchlorid einen schwarzen Niederschlag; ihre Dämpfe röthen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn; ihre *Kaliumverbindung*, welche mittelst Kalium nur langsam sich bildet, ist glasartig und braun gefärbt. — Hat man diese Trimethylpyrrole mit concentrirter Salzsäure 2 Stunden hindurch auf 120° in verschlossenen Röhren erhitzt, so zeigt sich nach dem Oeffnen der letzteren kein Druck; wahrscheinlich tritt aber dennoch durch Salzsäure eine Reaction, bestehend in einer *molekularen Umlagerung*, ein; denn es zeigt sich nach Eindampfen des Röhreninhalts zur Trockne ein harziger Rückstand, durchsetzt mit Krystallen, welcher nach Versetzen mit Kali, Destillation mit Wasserdampf, Neutralisiren des Destillats mit Salzsäure, Eindampfen, erneutem Versetzen mit Kali sowie Destillation mit Wasserdampf, Verdampfen des Inhalts der Vorlage mit Salzsäure, Aufnehmen mit Wasser, Hinzufügen von viel festem Kali, Ausschütteln mit Aether und Abdunsten des letzteren : ein Oel von verändertem Geruch, gegenüber dem ursprünglichen, hinterläſst. Das neue Oel giebt ein dunkelgelb gefärbtes *Platindoppelsalz*, welches bei 105° die Zusammensetzung $[C_7H_{11}N . HCl]_2PtCl_4$ zeigt. — Dieselben geben zum Schluſs eine Uebersicht der Siedepunkte über die Homologen des Pyrrols und des Pyridins (Picolin, Lutidin, Collidin).

A. W. Hofmann (1) erhielt bei der Behandlung von *Methylpyridyljodid* (2) in wässeriger Lösung mit Silberoxyd eine Flüssigkeit *(Methylpyridylammoniumhydroxyd)*, welche beim Kochen einen stechenden Dampf entwickelte, unter Abscheidung einer ulminartigen Substanz. Um das in dem Dampf enthaltene

(1) Ber. 1881, 1497; Berl. Acad. Ber. 1881, 763. — (2) Vgl. Anderson, Pyridinbasen, JB. f. 1854, 488 f.

Oel in größerer Menge zu gewinnen, wurde das Jodid in Antheilen von je 10 g mit dem doppelten Gewicht gepulverten Kalihydrats gemengt, danach mit Wasser zum dickflüssigen Brei gemengt und sodann destillirt. Die Destillation geht anfangs ohne äufsere Wärmezufuhr vor sich, später mufs erhitzt werden, aber nur so lange als sich noch Wasserdämpfe zeigen. Dem Destillate ist Pyridin beigemengt, das sich von dem Oel durch Waschen mit Wasser entfernen läfst. Letzteres wird sodann abgehoben und das Oel derart getrocknet, dafs man es bei möglichstem Luftabschlufs mit einem Kalistab auf 100° erwärmt. Mau destillirt es im Wasserstoffstrom, wodurch man eine bei 129° siedende, fast farblose Flüssigkeit der Formel C_8H_9N erhält. Dieselbe verbindet sich aufserordentlich rasch mit Sauerstoff zu einer tiefbraunen zähen Masse, mit Brom und Jod ebenfalls leicht zu amorphen unlöslichen Substanzen, mit concentrirter Salzsäure zu einer braunen Gallerte, aus welcher durch Natronlauge nicht wieder das Oel, sondern ein gelatinöser Niederschlag abgeschieden wird. Erhitzt man mit letzterer Säure auf 180°, so bildet sich eine reichliche Menge *Methylamin* neben einer braunen Masse. — Operirt man in gleicher Weise mit *Aethylpyridylammoniumjodid*, wie oben für das Methylderivat angegeben, so erhält man ein Oel vom Siedepunkte 148°, welches dem bei 129° siedenden im Uebrigen gleicht. — *Amylpyridylammoniumjodid* gab mit Kalihydrat eine zwischen 201 und 203° siedende Flüssigkeit, $C_{10}H_{17}N[C_5H_5NH(C_5H_{11})(?)]$, welche zwar gegen Sauerstoff noch sehr empfindlich, aber doch in concentrirter Salzsäure ohne Spaltung zu lösen ist. Aus dieser Lösung scheidet es sich durch Alkali wieder unverändert ab. Erhitzt man es mit der Säure im Rohr mehrere Stunden hindurch auf 180°, so entsteht *Amylamin* neben einer humusartigen Substanz. Die *Platinverbindung* des Körpers $(C_{10}H_{17}N . HCl)_2PtCl_4$ ist ein gelber amorpher Niederschlag. — Behandelt man eine wässerige Lösung von *Methylpyridylammoniumjodid* mit Natriumamalgam, so scheidet sich unter Blaufärbung eine ölige Masse ab, welche in der Kälte erstarrt. Nach dem Auflösen in Aether und Fällen mit Alkohol erhält man daraus

grofse farblose, aufserordentlich unbeständige Krystalle, di selbst unter der Luftpumpe schwärzen und sodann zu zähen Masse zerfliefsen, sowie auch durch Salzsäure, wo sich lösen, zersetzt werden. Die salzs. Lösung liefert mi tinchlorid eine gelbe, amorphe Fällung; aus Silbernitrat sc die Krystalle Silber aus unter Rückbildung zu Methylp ammoniumsalz. — *Aethyl-* wie *Amylpyridylammoniumjodid* mit Natriumamalgam ähnliche unbeständige, wie es s flüssige Verbindungen. — Trägt man Natriumamalgam i wässerige Lösung von *Benzylpyridylammoniumchlorid* ei scheidet sich ein etwas beständigeres, mittelst Aether un nach) Alkohol in Krystalle (fast farblose Nadeln) überge Oel ab. Die Nadeln dunkeln nur oberflächlich unter der pumpe und lassen sich unverändert, wenn auch mit Verlu Alkohol umkrystallisiren. Sie besitzen die Formel C $= C_5H_5N(C_7H_7)\text{-}C_5H_5N(C_7H_7)$ und sind daher nach der chung : $2\,C_5H_5N(C_7H_7)Cl + Na_2$, resp. $H_2 = 2\,NaCl$ resp. $+ C_5H_5N(C_7H_7)\text{-}C_5H_5N(C_7H_7)$ entstanden. Hofmann ihnen im Sinne der geläufigen Ansichten über das Pyrid *Constitutionsformel :*

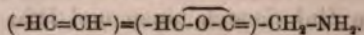


Der Körper geht mittelst Silbernitrat wieder in Benzpyridyl niumsalz über und zwar quantitativ, der Gleichung C_5H_5 $\text{-}C_5H_5NC_7H_7 + H_2O + Ag_2O = Ag_2 + 2\,C_5H_5NC_7H_7O$ sprechend. Dieser sowohl wie die oben beschriebenen, n Natriumamalgam dargestellten Verbindungen spalten durc säure in höherer Temperatur die entsprechenden primären ab. — Auch die Alkyljodide der Homologe des Pyridins (und *Lutidin)* geben mit Natriumamalgam sowie Alkali den analoge Resultate.

O. Wallach (1) sowie G. L. Ciamician und M. Dennstedt (2) haben fast gleichzeitig und unabhängig von einander, ausgehend von der Pyroschleimsäure das *Furfuronitril (Cyanfurfur)* dargestellt und haben Letztere hieraus *Furfurylamin* erhalten. Bezüglich des Furfuronitrils siehe diesen JB. : Pyroschleimsäure. Zur Umwandlung des Nitrils in Furfurylamin vertheilt man ersteres auf eine Reihe, mit einem Kork lose zu verschließende Fläschchen, von welchen jedes etwa 2 g enthält, giebt sehr verdünnte Schwefelsäure (1 : 20) im Ueberschuß, die nöthige Menge Zink danach hinzu und läßt 2 bis 3 Wochen hindurch stehen. Ist die Reduction beendet, so gießt man den Inhalt von je 2 oder 3 Kölbchen in ein geräumiges Gefäß, fügt im starken Ueberschuß gepulvertes Aetzkali hinzu und destillirt im Dampfstrom. Das auf die Weise gewonnene, im Wasser der Vorlage aufgelöste Oel wird von diesem und einer großen Menge beigemengtem Ammoniak derart getrennt, daß man die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, den gelbgrünen Rückstand nach dem Auflösen in wenig Wasser vorsichtig bis zur beginnenden Abscheidung der Base mit gepulvertem Kali versetzt, diese mit Aether ausschüttelt, letzteren vom Auszuge langsam auf dem Wasserbade verdunsten läßt und nun das hinterbleibende lichtgelbe gefärbte Oel trocknet und fractionirt. Auf die Weise erhält man das *Furfurylamin* C_5H_7NO als eine farblose, bei 145 bis 146° (761 mm B.) siedende Flüssigkeit, welche stark lichtbrechend, leichter als Wasser, mit welchem sie sich in jedem Verhältnisse mischen läßt, ist und die nach längerem Stehen an der Luft wie am Licht sich gelb färbt. Sie besitzt einen ziemlich starken, an Coniin erinnernden Geruch, mit Säuren verbindet sie sich zu krystallisirbaren Salzen. Das *salzsaure Salz* $C_5H_7NO . HCl$ erhält man durch das Neutralisiren des Furfurylamins und Abdunsten der Lösung im Vacuum; es erscheint in farblosen Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich, indeß nicht zerfließlich

(1) Ber. 1881, 751. — (2) Gazz. chim. ital. 11, 293, 332; Ber. 1881, 1475

sind. Das *Platindoppelsalz* $(C_5H_7NO . HCl)_2PtCl_4$ ist als reiner Körper nur aus der völlig farblosen Base zu erhalten; aus der Lösung derselben in verdünnter Salzsäure fällt es mit Platinchlorid sogleich in Form dünner kleiner glänzender rhombischer orangegelber Blättchen aus, die in conc. Salzsäure fast nicht, in kaltem Wasser wenig und in heifsem ziemlich löslich sind. Ciamician und Dennstedt geben auf Grund der Untersuchungen von Baeyer (1) über die Pyroschleimsäure dem *Furfurylamin* folgende Constitutionsformel :


(-HC=CH-)=(-HC-O-C=)-CH₂-NH₂.

C. G. Williams (2) veröffentlichte neue Untersuchungen über das schon früher (3) von Ihm beschriebene *β-Lutidin* (4). Bei der Einwirkung von Natrium auf letzteres entsteht im Wesentlichen ein *Polymeres* der Formel $(C_7H_9N)_4$, welches das *Platindoppelsalz* $C_{28}H_{36}N_4 . HCl . PtCl_4$ bildet. Man operirt derart, dafs man zunächst Natriumstückchen zu β-Lutidin bei gewöhnlicher Temperatur hinzusetzt, sodann bis zum Schmelzen des Natriums erhitzt, wodurch eine heftige Reaction unter Bildung einer grünlichschwarzen, bei durchfallendem Licht gelbbraunen Masse eintritt, danach einen Tag lang hinstellt, später fünf Minuten hindurch kocht und endlich das Ganze in Wasser giefst. Das sich abscheidende schwere braune Oel zeigte sich frei von Pyrrol; mittelst Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid liefs sich neben unreinen Körpern das erwähnte Platinsalz gewinnen, durch Destillation resultirte ein über 360° destillirender Antheil, aus welchem letzteres noch reiner darzustellen war und das zu gleicher Zeit neben einem Salz der Formel $C_{14}H_{18}N_2 . 3 HCl . PtCl_4$ sowie anderen Salzen auskrystallisirte. Diese Platinverbindungen wurden durch fractionirte Krystallisation getrennt. — Natriumamalgam ist auf β-Lutidin ohne Wirkung; löst man letzteres in Toluol und behandelt es danach mit Natrium, so

(1) JB. f. 1877, 725. — (2) Chem. News **44**, 307. — (3) JB. f. 1864, 436. — (4) JB. f. 1879, 804 (Aethylpyridin, Wischnegradsky); JB. f. 1880, 523 (isomeres Lutidin, Oechsner de Coninck).

ldet sich eine flüssige neben einer festen Masse. Aus dieser onnte ein *Platindoppelsalz* der Formel $C_{14}H_{18}N_2 . HCl . PtCl_4$ halten werden. — β-Lutidin addirt sich auch mit *Silbernitrat* dem Körper $(C_7H_9N)_3$, $AgNO_3$, welcher sich abscheidet, wenn steres zu einer wässerigen Lösung des Nitrats hinzugefügt ird. Aus Alkohol, worin die Verbindung sich löst, kann sie ittelst Wasser in glänzenden weifsen Krystallen gefällt, jedoch ch direct umkrystallisirt werden; in letzterem Falle bildet sie höne, sternförmig gruppirte Nadeln. — Folgende zwei Salze rden aufserdem durch Mischen von β-Lutidinverbindungen it den betreffenden von Metallen erhalten : *chlorwasserstoffs. Lutidin-Uranylchlorid*, $(C_7H_9N , HCl)_2Ur_2O_2Cl_2$, welches eine höne gelbe Farbe zeigt und *schwefels. β-Lutidin-Uranylsulfat*, $_7H_9N)_2H_2SO_4$, $Ur_2O_2(SO_4)_2$, das sich allmählich in kleinen gelben deln abscheidet. — *Pikrins. β-Lutidin*, $C_6H_2(HC_7H_9N)(NO_2)_3O$, zt sich aus heifser Lösung als ein beim Erkalten erstarrendes l ab; aus Wasser umkrystallisirt zeigt es schöne gelbe Nadln. — Leitet man Chlor bei 100° in mit Jod versetztes β-Lulin, so erhält man *Trichlor-β-Lutidin* in dunkel rothbrauner asse, aus welcher sich nach dem Behandeln mit Chlorwasserofffsäure und Platinchlorid ein *Platindoppelsalz* der Formel $_7H_6Cl_3N$, $HCl)_2PtCl_4$ absetzt.

Aromatische Amine.

H. Hübner (1) hat die in Gemeinschaft mit anderen orschern angestellten Untersuchungen über *Anhydroverbinungen* (2) in eine gemeinsame gröfsere Abhandlung vereinigt.

(1) Ann. Chem. **208**, 278; **209**, 339; **210**, 328. — (2) JB. f. 1873,); f. 1874, 485, 741, 761 f., 763; f. 1875, 397, 670, 677, 684 f., 742; f. '6, 689 f., 696; f. 1877, 461 f., 484, 485 f., 710; f. 1878, 679 f., 781 f.; 1879, 446; f. 1880, 848.

Indem im Uebrigen auf die bereits erschienenen Mittheilungen verwiesen werden kann, sollen hier nur die nöthigen Ergänzungen dazu gebracht werden, worunter auch auffallende Berichtigungen früherer Angaben sowie neue Bezeichnungen schon benannter Verbindungen hervorzuheben sind. — *p-Monoamidobenzanilid (Benzparanitranilid)*, $C_6H_4(NH\text{-}CO\text{-}C_6H_5)_{[1]}NH_{2[4]}$, läfst sich durch Reduction des bei 199° schmelzenden p-Mononitrobenzanilids (1) mittelst Zinn und Salzsäure gewinnen und in üblicher Weise aus dem vom Zinn befreiten Product durch Natriumdicarbonat abscheiden. Es ist eine zwischen 125 und 128° schmelzende, in farblosen Blättchen krystallisirende Verbindung, die in Wasser schwierig, leicht in Alkohol sowie Chloroform löslich ist. Das *salzs. Salz* $C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_{[1]}NH_{2[4]}.HCl$ ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem schwierig löslich und bildet perlmutterglänzende Nadeln. Das *schwefels. Salz* $[C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_{[1]}NH_{2[4]}]_2, H_2SO_4$ zeigt farblose, in kaltem Wasser schwierig, in kochendem leichter lösliche Nadeln. Behandelt man das Monoamidobenzanilid mit Kalilauge, so entsteht *p-Diamidobenzol* vom Schmelzpunkt 140° (2), dessen *salzs. Salz* in farblosen grofsen Tafeln erscheint. — *m-Mononitrobenzanilid (Benzmetanitranilid)* schmilzt nicht, wie früher (3) angegeben, bei 144, sondern bei 155,5°; dem aus diesem Anilid mittelst Natronlauge dargestellten *m-Mononitroanilin* wird gegenüber der früheren Angabe (4) nicht der Schmelzpunkt 108°, sondern 112 bis 114° beigelegt; dasselbe geht bei der Amidirung in ein bei 260° schmelzendes *m-Monoamidobenzanilid (Benzmetamidoanilid)* über, welches auch früher (4) bereits Erwähnung fand. *o-Mononitroanilin*, das nach dem Verfahren von Hübner und Frerichs (5) sich neben den Isomeren bildet, schmilzt bei 71,5° (6); ein aus Alkohol wiederholt umkrystallisirtes Gemenge der drei Isomeren schmilzt constant bei 94°, erst beim Umkrystallisiren aus Benzol erhält man reine Abscheidungen. — Das

(1) α-Nitrobenzanilid, JB. f. 1874, 741. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 745 (Phenylendiamin). — (3) JB. f. 1876, 689 f. — (4) JB. f. 1876, 690. — (5) JB. f. 1877, 461 f. — (6) Vgl. die Angabe JB. f. 1874, 741 (67°).

erwähnte *Anhydrobenzoyldiamidobenzol* (1) wird jetzt *Anhydrobenzdiamidobenzol (Benzanhydrodiamidobenzol, Benzenyldiamidobenzol)* genannt. Zur Abscheidung aus dem Zinndoppelsalz läfst sich statt mit Schwefelwasserstoff und später Sodalösung zu operiren, Ammoniak mit schwefelhaltigem Schwefelammonium verwenden. Auf die Weise erhält man die Anhydrobase ungelöst, welche zur Reinigung mit Wasser zu waschen ist. Der Körper krystallisirt aus Alkohol und (namentlich gut) Eisessig in glänzenden, wahrscheinlich rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt gegen 180°; in Benzol und Chloroform ist er wie in Wasser fast unlöslich. — *Salze. Anhydrobenzdiamidobenzol* $C_{13}H_{10}N_2$, HCl wurde nicht nur auf directem Wege, sondern auch von Simon aus dem Trijodid der Base derart dargestellt, dafs Er letzteres durch Kochen mit Wasser in das jodwasserstoffs. Salz überführte, welches durch Soda die Base abschied, die in Salzsäure gelöst wurde. Es bildet lange farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Anhydrobenzdiamidobenzol-Chlorwasserstoff-Platinchlorid* $(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$ ist ein aus gelben Nädelchen bestehender Niederschlag. *Jodwasserstoffs. Anhydrobenzdiamidobenzol* (siehe oben) $C_{13}H_{10}N_2$, JH, H_2O zeigt hellgelbe Nadeln. *Schwefels. Anhydrobenzdiamidobenzol* $(C_{13}H_{10}N_2)_2$, H_2SO_4, $1^1/_2 H_2O$ krystallisirt in langen farblosen, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslichen Nadeln. *Salpeters. Anhydrobenzdiamidobenzol* $C_{13}H_{10}N_2$, HNO_3 bildet lange farblose, im Lichte leicht gelblich werdende, in kaltem Wasser kaum, in heifsem lösliche Nadeln. Das *oxals. Salz* ist unbeständig. — *Monoamidoanhydrobenzdiamidobenzol*, dessen Bildungsweise schon früher (2) erwähnt wurde, schmilzt nicht bei 245°, sondern bei 240°. Das *schwefels. Salz* $C_{13}H_{11}N_3$, H_2SO_4, $2H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es schwierig löslich ist, in farblosen breiten Nadeln; das *salzs. Salz* $C_{13}H_{11}N_3$, 2HCl in farblosen, reichlich in Wasser löslichen Blättchen; das *salpeters. Salz* $C_{13}H_{11}N_3$, $2HNO_3$ ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen farblosen,

(1) JB. f. 1874, 741. — (2) JB. f. 1874, 741 f.

leicht sich bräunenden Nadeln. — Das mittelst des m-nitro-p-benztoluidins (1) gewonnene *m-Mononitro-p-t* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NO_{2[3]}NH_{2[4]}$ schmilzt entgegengesetzt der fr Angabe nicht bei 110, sondern bei 114°. *Salzs. m-Mon p-toluidin* $C_7H_8N_2O_2$, HCl bildet hellgelbe, durch Wasser zersetzbare Prismen; *salpeters. m-Mononitro-p-toluidin* C_7H HNO_3 hellgelbe Tafeln oder feine Nadeln. Reducirt ma Mononitrobenztoluidin mit Zinn und Salzsäure, so erhä eine zwischen 192 und 193° schmelzende Base *(m-Mono benz-p-toluidid* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NH_{2[3]}(NHCOC_6H_5)_{[4]}$, von H *Benzmetamido-p-toluidid* genannt), die aus Alkohol oder (form in farblosen Krystallen anschiefst. Erhitzt man d zu gleichen Molekülen mit Benzoylchlorid einige Zeit hir so entsteht *Dibenz-m amidotoluidid* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCO($ $(NHCOC_6H_5)_{[4]}$ (2) in farblosen glänzenden, zwischen 26 261° schmelzenden Nadeln, die in Wasser nicht, in w Alkohol sowie Eisessig leicht löslich sind. Anders wirk zoylchlorid auf das m-Monoamidobenz-p-toluidid, wenn bis zu einem Brei mit diesem vermischt erhitzt wird. Es tirt dann die bereits kurz besprochene Anhydrobase *hydrobenzdiamidotoluol (Benzenyltoluylendiamin)* (3), übrigens auch, und zwar leichter, durch Erhitzen m-Amidobenz-p-toluidid entsteht. In wasserfreiem Zu $[C_6H_3(CH_3)_{[1]}\langle{}^{N_{[3]}}_{NH_{[4]}}\rangle C\text{-}C_6H_5$ schmilzt sie zwischen 23 240°; sie ist in den gebräuchlichen (heifsen) Lösungsm mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich. *Salzs. Anhyd diamidotoluol* $C_{14}H_{12}N_2$, HCl erscheint in farblosen lang kochendem Alkohol und Wasser leicht löslichen N *schwefels. Anhydrobenzdiamidotoluol* $(C_{14}H_{12}N_2)_2$, H_2SO_4 i losen, in Alkohol und kochendem Wasser schwer löslich deln; das *salpeters. Salz* ist diesem ähnlich. — Das au

(1) JB. f. 1875, 677. — (2) In der Abhandlung fälschlich mit metanitrotoluidid bezeichnet. — (3) Anhydrodiamidobenztoluidin, 1875, 677.

Steinkohlentheer-Xylol vom Siedepunkt 138 bis 140° dargestellte *α-Xylidin* (1) siedet bei 214 bis 218°; mit *Schwefelsäure* verbindet es sich zu farblosen Nadeln der Formel $[C_6H_3(CH_3)_2NH_2]_2H_2SO_4$; mit Eisessig bildet es nach dem Erhitzen auf 150° *α-Acetxylidid* $C_6H_3(CH_3)_2NH . COCH_3$, das in kleinen farblosen, bei 127,5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die aus dem Xylidin nach der Ueberführung in die Benzoylverbindung sowie Nitrirung der letzteren gewonnene Anhydroverbindung (*α-Anhydrobenzdiamidoxylol* (2) krystallisirt nach der neueren Mittheilung wasserfrei von der Formel $C_6H_2(CH_3)_2\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\text{-}C_6H_5$, besitzt aber in dieser Gestalt den früher (1) angegebenen Schmelzpunkt. *Salzs. α-Anhydrobenzdiamidoxylol* $C_{15}H_{14}N_2$, HCl bildet farblose, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln; *schwefels. α-Anhydrobenzdiamidoxylol* $(C_{15}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$ mikroskopische farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln; *oxals. α-Anhydrobenzdiamidoxylol* $C_{15}H_{14}N_2$, $C_2H_2O_4$ farblose, leicht lösliche Nadeln; *salpeters. α-Anhydrobenzdiamidoxylol* theilt mit letzterem die gleichen Eigenschaften. — *β-Xylidin*, aus der besprochenen (1) Benzoylverbindung erhalten, siedet zwischen 202 und 204°; es bildet die Salze : *salzs. β-Xylidin* $C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . HCl$, derbe, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln; *schwefels. β-Xylidin* $[C_6H_3(CH_3)_2NH_2]_2H_2SO_4$ von ähnlichen Eigenschaften. Behandelt man dieses Xylidin mit Eisessig bei 150°, so entsteht das von Genz (3) beschriebene *β-Acetxylidid*. *β-Benzxylidid* (4) läſst sich durch Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur in *Mononitro-β-benzxylidid* überführen, ein in Alkohol in langen farblosen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper. Reducirt man diesen mittelst Zinn und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (während 24 Stunden), erhält man die Anhydroverbindung : *β-Anhydrobenzdiamidoxylol*; zarte farblose, in Alkohol leicht, in Wasser anscheinend nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 214 bis 215°. Ihr

(1) JB. f. 1877, 485. — (2) α-Anhydrodiamidobenzoylxylol, JB. f. 1877, 485. — (3) JB. f. 1869, 689. — (4) β-Benzoylxylidin, JB. f. 1877, 485.

salzs. Salz $C_6H_2(CH_3)_2\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\text{-}C_6H_5$, $3\,H_2O$, Nadeln, ist in Wasser leicht löslich. — Rührt man *p-Mononitrobenzonaphtylamid (Benzparanitronaphtylamid)* (1) mit Kalilauge zu einem Brei an, so spaltet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Benzoësäure ab und es entsteht *p-Mononitronaphtol* $C_{10}H_6(OH)_{[1]}NO_{2[4]}$ (2) vom Schmelzpunkt 164°, welches ein in rothen schillernden Prismen erscheinendes *Baryumnitronaphtolat* $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$, $3\,H_2O$ giebt. *Dinitrobenzonaphtylamid (Benzdinitronaphtylamid)* (3) wird gebildet, wenn fein zerriebenes Benznaphtylamid (4) in ein Gemisch von 1 Vol. (rother?) rauchender und 3 Vol. gewöhnlicher Salpetersäure so lange eingetragen wird, bis es sich nur noch schwierig auflöst. Nach $^3/_4$ stündigem Stehen gieſst man die Lösung sodann in das 4- bis 6 fache Vol. Wasser und krystallisirt das Gefällte aus Alkohol wiederholt um. Die neue Verbindung ist in Alkohol, Chloroform und Aether sehr schwer löslich, zeigt kleine hellgelbe Nadeln und den Schmelzpunkt bei 252°. Das bereits erwähnte, aus diesem Körper entstehende *Dinitronaphtol* (5) liefert eine in gelbrothen Nadeln krystallisirende *Natriumverbindung* der Formel $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa$, H_2O, sowie eine *Silberverbindung* $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$ (6), die mittelst Silbernitrat in kleinen rothen Nadeln ausfällt. Letztere wird durch kochendes Wasser leicht zersetzt. — Löst man das beschriebene *Acet-p-amidodiphenyl* (7) in Eisessig und fügt die entsprechende, in dem fünffachen Volum des letzteren gelöste Menge Brom hinzu, so bildet sich *Monobromacet-p-amidodiphenyl*, wahrscheinlich $C_6H_5\text{-}C_6H_3Br_{[3]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, farblose, bei 247° schmelzende Nadeln, die in Alkohol leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind. — *Anhydrobenzdiamidodiphenyl* $C_6H_5\text{-}C_6H_3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C\text{-}C_6H_5$ (8) giebt ein *salzs. Salz* $C_{19}H_{14}N_2$, HCl, das man in sehr zarten

(1) α-Nitrobenzonaphtylamid, JB. f. 1874, 762. — (2) α-Nitronaphtol, JB. f. 1873, 441 f.; f. 1874, 759. — (3) JB. f. 1875, 693. — (4) JB. f. 1874, 761. — (5) JB. f. 1875, 693. — (6) In der Abhandlung steht $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]Ag_2$. — (7) JB. f. 1874, 763. — (8) JB. f. 1875, 685.

Nadeln erhält, ein in Wasser schwer lösliches *schwefels. Salz* $(C_{19}H_{14}N_2)_2$, H_2SO_4 (Nadeln), sowie ein diesen ähnliches *salpeters. Salz* $C_{19}H_{14}N_2$, HNO_3. *Chlorwasserstoffs. Anhydrobenzdiamidodiphenyl-Platinchlorid* $(C_{19}H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$ zeigt mikroskopische gelbliche Nädelchen. *p-Monoamidodiphenyl* (1) liefert, als schwefels. Salz zu gleichen Molekülen mit Kaliumnitrit zusammengebracht neben einer gelben Nitroverbindung *p-Hydroxydiphenyl* C_6H_5-C_6H_4-$OH_{[4]}$, welches nach der Destillation mit Wasserdampf dünne farblose, zwischen 151 und 152° schmelzende Blätter zeigt, die in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind und sich mit concentrirter Schwefelsäure grün färben. *p-Mononitrodiphenyl* (2) geht durch Schwefelsäure in *p-Mononitrodiphenylsulfosäure (Paranitrosulfodiphenyl)* über, deren *Baryumsalz* $[C_6H_5$-$C_6H_3NO_{2[4]}SO_3]_2Ba$ in langen Nadeln auskrystallisirt. Von den Salzen des *Monochlor-o-amidodiphenyls* (3) wurde das *salzs.* C_6H_5-$C_6H_3ClNH_2 . HCl$, das *schwefels.* $[C_6H_5$-C_6H_3Cl-$NH_2]_2$ H_2SO_4, das *salpeters.* C_6H_5-$C_6H_3ClNH_2 . HNO_3$ (sämmtlich farblose Blättchen), sowie das *Platindoppelsalz* $[C_6H_5$-$C_6H_3ClNH_2 . HCl]_2$ $PtCl_4$ (orangerothe Tafeln) dargestellt. Das *Isoamidodiphenyl* (4) bildet folgende Salze : *salzs. Salz* C_6H_5-C_6H_4-$NH_2 . HCl$, lange farblose flüchtige Nadeln, *salpeters. Salz*, grofse farblose Krystalle, *schwefels. Salz*, dünne, leicht lösliche Blättchen, *Platindoppelsalz* $(C_6H_5$-$C_6H_4NH_2 . HCl)_2PtCl_4$, orangefarbene kleine glänzende, in Wasser schwer lösliche Blätter. — Von den Acetanhydroverbindungen wurde das *Anhydroacetdiamidobenzol (Aethenylphenylendiamin)* bereits besprochen (5). Sein *saures schwefels. Salz*, $C_8H_8N_2 . H_2SO_4$ krystallisirt in langen farblosen zerfliefslichen Nadeln, das *neutrale* Sulfat $(C_8H_8N_2)_2H_2SO_4$ in undeutlich ausgebildeten Formen. Das gleiche Anhydracetdiamidobenzol kann auch aus *Acet-p-brom-o-nitroanilid* (6) *(Bromnitroacetanilid)* dargestellt werden. Letzteres wird aus *Acet-p-bromanilid (p-Monobromacetanilid)* $C_6H_4Br_{[4]}(NHCOCH_{3[1]}$ bereitet

(1) JB. f. 1874, 763. — (2) JB. f. 1874, 404, 405. — (3) JB. f. 1875, 684. — (4) Orthoamidodiphenyl, JB. f. 1875, 658. — (5) JB. f. 1875, 670. — (6) Vgl. JB. f. 1873, 707 (Hübner und Retschy).

und dieses läfst sich aus Acetanilid in Eisessig (dem dreifachen Gewicht) mittelst Brom erhalten. Das Bromacetanilid scheidet sich aus Wasser, worin es schwierig löslich ist, in kleinen farblosen Nadeln ab; in Alkohol löst es sich leicht. Nach tagelangem Kochen mit dem vierfachen Volum gesättigter alkoholischer Kalilauge geht es in *p-Monobromanilin* (Schmelzpunkt 63 bis 64°) über, dessen *schwefels. Salz* $(C_6H_4BrNH_2)_2H_2SO_4$ zarte, in kaltem Wasser leicht, in heifsem schwer (?) lösliche Blättchen, dessen *salpeters. Salz* $C_6H_4BrNH_2 . HNO_3$ in Wasser leicht lösliche zarte lange und breite Nadeln vorstellt. Das Acet-p-brom-o-nitroanilid gewinnt man aus dem Bromacetanilid (1 Thl.) durch allmähliches Eintragen in 3 Thln. kalter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52. Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Mittelst Zinn und Salzsäure geht es in das *Anhydracetdiamidobenzol* über. Der früher (1) *Bromdiamidobenzol*, jetzt *p-Monobrom o-amidoanilin* $C_6H_3Br_{[4]}NH_{2[2]}NH_{2[1]}$ benannte Körper bildet ein *salzs.* $C_6H_3Br(NH_2)_2 . HCl$ (farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln), sowie ein *schwefels. Salz* $C_6H_3Br(NH_2)_2 . H_2SO_4$ (farblose, in kaltem Wasser wenig, in kochendem sowie Alkohol leicht lösliche Blätter), von denen das erstere aus dem letzteren mittelst Chlorbaryum zweckmäfsig bereitet wird. Behandelt man die Lösung des salzs. Salzes etwa 14 Tage hindurch mit Natriumamalgam, so wird das Brom daraus eliminirt und man erhält *o-Diamidobenzol (Diorthoamidobenzol)* $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(NH_2)_{[2]}$, welches aus der rohen Masse durch Wasserdampf abgetrieben und mittelst des schwefels. Salzes gereinigt werden kann. Leichter läfst sich diese Verbindung aus o-Mononitroanilin (2) erhalten und zwar mit Hülfe von Zinn und soviel Salzsäure, dafs ein dicker Brei entsteht. Man erwärmt bis zur Lösung, dampft diese ein, fällt die mit Wasser wieder aufgenommene Masse durch Kalilauge und zieht das Amin mit Chloroform aus. Aus diesem krystallisirt es in farblosen glänzenden grofsen, zwischen 102 und 103° schmelzenden Krystallen, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwierig in Wasser löslich sind. Das *saure*

(1) JB. f. 1873, 707 (Hübner und Retschy). — (2) Oben S. 432.

schwefels. Salz $C_6H_4(NH_2)_2 . H_2SO_4 . 1^1/_2 H_2O$ zeigt kleine glänzende, in heifsem Wasser und heifsem Alkohol leicht lösliche Blätter; das *neutrale Salz* $[C_6H_4(NH_2)_2]_2H_2SO_4$ entsteht hieraus durch Umkrystallisiren mittelst Alkohol; es gleicht dem sauren sehr. Das *salzs. Salz* $C_6H_4(NH_2)_2 . HCl$ krystallisirt in farblosen, leicht in Wasser löslichen Nadeln; es bildet ein *Platindoppelsalz* $C_6H_4(NH_2)_2 . 2 HCl . PtCl_4$ in braunrothen Nädelchen. — B. v. Herff (1) liefs Oxalsäure (3 Thle. entwässerter) auf *o-Mononitroanilin* (oben) etwa 12 Stunden lang bei 120 bis 140° reagiren und erhielt aus der Schmelze durch Auslaugen mit Alkohol und danach Eisessig *Ox-o-nitranilsäure* $C_6H_4(NO_2)_{[2]}(NH\text{-}CO\text{-}COOH)_{[1]} . 2 H_2O$ sowie *Ox-o-nitranilsäure-Aethyläther* $C_6H_4(NO_2)_{[2]}(NH\text{-}CO\text{-}COOC_2H_5)_{[1]}$, während im Rückstande *Ox-o-nitranilid* $[C_6H_4(NO_2)_{[2]}(NH)_{[1]}]_2(CO)_2$ verbleibt. Die neue Säure krystallisirt zunächst beim Eindampfen des Alkohol-Eisessigauszuges; sie läfst sich durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen und erscheint sodann in schwach braunröthlich gefärbten silberglänzenden Nadeln, die in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff nicht, in Alkohol sehr schwer, in Wasser und Eisessig leicht löslich sind und durch Ammoniak bei 100° zerlegt werden. Der Aethyläther derselben, welcher in der Mutterlauge der Alkohol-Eisessiglösung zu finden ist, krystallisirt aus Alkohol, in welchem er wie in den übrigen gebräuchlichen Mitteln leicht löslich ist, in gelben Nadeln, die bei 112° schmelzen. In Wasser löst er sich ziemlich schwer; er wird beim Kochen damit theilweise zerlegt; mit heifsem Ammoniak zerfällt er völlig in o-Nitroanilin und Oxalsäure. Das oben erwähnte Ox-o-nitranilid ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; in Eisessig löst es sich wenig, in Anilin reichlich. Zum Vergleich mit diesem Körper wurde das *Form-o-nitranilid* dargestellt und untersucht. Es entsteht beim Kochen von wasserfreier Ameisensäure mit o-Nitroanilin und läfst sich aus der Masse durch Abdestilliren überschüssiger Ameisensäure, Eingiefsen des Rückstands in Wasser und Umkrystallisiren der

(1) Ann. Chem. 209, 367.

Fällung aus Alkohol in langen gelben Nadeln gewinnen. Dieselben sind in Lösungsmitteln leicht löslich und schmelzen bei 122°. Kocht man diese Verbindung nach dem Auflösen in Eisessig mit fein gekörntem Zinn, so wird sie zu *Anhydroanilid* C_6H_4=[=(-N=$_{[1]}$, -NH-$_{[2]}$)≡C-C≡(=N-$_{[1]}$, -NH-$_{[2]}$)=]=C_6H_4 reducirt, welche Base aus der verdünnten Reactionsflüssigkeit in gelben, über 300° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt; in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum ist sie nicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich. *Salzs. Anhydroxanilid* $C_{14}H_{10}N_4 . 2HCl . 2H_2O$ zeigt dünne gelbliche Blättchen oder (aus concentrirter Salzsäure) farblose Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden und hellgelbe Nadeln eines *Platindoppelsalzes* geben. *Schwefels. Anhydroxanilid* $C_{14}H_{10}N_4 . H_2SO_4 . 2H_2O$ zeigt platte Nadeln; *salpeters. Anhydroxanilid* ebenfalls Nadeln. — Das bereits kurz erwähnte *Ox-p-toluidid* (1) $(C_6H_4(CH_3)_{[1]}NH_{[4]})_2(CO)_2$ wurde durch Erhitzen des oxals. Toluidins erhalten; es bildet farblose Blättchen oder derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 263°, die in kochendem Eisessig leicht sich lösen. Als Nebenproduct entsteht bei diesem Procefs *Formtoluidid (Tolylformamid)* $C_6H_4(CH_3)_{[1]}(NHCOH)_{[4]}$, lange farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 45° schmelzende Nadeln. Die erwähnte, anscheinend bei 193° schmelzende Base $C_{16}H_{14}N_4$ (2) wird *Anhydroxtoluidid (Anhydroxalyldiamidotoluol)* bezeichnet. — Amidirt man das bei 156° schmelzende *o-Mononitrophenylsuccinimid (Succinorthonitranil)* (3) derart durch gekörntes Zinn, dafs man zu dem Gemisch allmählich mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig hinzubringt, so erhält man eine *Anhydroverbindung* der Formel C_6H_4=[-N=, -N=]≡(≡C-C_2H_4-CO-), deren *salzs. Salz* $C_{10}H_8N_2O . 2HCl$ aus starker Salzsäure in farblosen Nadeln anschiefst. *Dinitrosuccinanilid (Succindinitranilid)* $[C_6H_4(NO_2)_{[4]}NH_{[1]}]_2(COCH_2)_2$ stellt man durch Eintragen von Succinanilid (4) in kalte rauchende Salpetersäure dar; daneben entsteht eine bei 178° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche

(1) Oxparatoluid, JB. f. 1875, 670. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1875, 742. — (4) JB. f. 1872, 703.

Verbindung. Es ist in Wasser nicht, in Alkohol sehr wenig, leicht in kochendem Anilin löslich, krystallisirt in langen gelben Nadeln und schmilzt bei 260°. Bei der Reduction entsteht daraus Bernsteinsäure neben p-Phenylendiamin. *Succin-p-toluidid* (1) $C_6H_4(CH_3)_{[1]}[N(COC_2H_4CO)]_{[4]}$ läſst sich durch Eintragen zu kleinen Mengen in rauchende kalte Salpetersäure in die bereits bezeichnete Nitroverbindung (1): *o-Mononitrosuccin-p-toluidid (Succin-o-nitro-p-toluidid)* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}[N(COC_2H_4CO)]_{[4]}$ vom Schmelzpunkt 140° überführen. Letzteres liefert mit Kaliumhydroxyd *o-Mononitro-p-amidotoluol* vom Schmelzpunkt 77,5°. *Succindi-p-toluidid* $[C_6H_4(CH_3)_{[1]}NH_{[4]}]_2(COC_2H_4CO)_2$ erhält man durch Zusammenschmelzen von p-Toluidin (2 Mol.) mit Bernsteinsäure (1 Mol.) Der Körper löst sich in Wasser, selbst kochendem, kaum; in kochendem Alkohol ist er schwer löslich, er schmilzt bei 256°. Mittelst rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht verwandelt er sich in *Tetranitrosuccindi-p-toluidid (Succintetranitro-p-toluidid)* $[C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)NH]_2(COC_2H_4CO)$, eine aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln erscheinende, nicht unzersetzt schmelzende Verbindung. Nitrirt man derart, daſs man ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure von 1,5 und 2 Thln. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht verwendet, so entsteht *Dinitrosuccin-p-toluidid (Succindinitro-p-toluidid)*, gelbe, bei 217° schmelzende, in Alkohol und Chloroform schwer lösliche Nadeln. — Die angeführten Verbindungen (2) *Succinnaphtil* und *Succinnaphtylamid*, $(C_{10}H_7NH)_2(COC_2H_4CO)$, entstehen neben einander durch Erhitzen gleicher Moleküle von Naphtylamin und Bernsteinsäure. Bei der Nitrirung derselben erhält man die ebenfalls erwähnten (3) Verbindungen, von denen die eine, bei 256° schmelzende, mit *Octonitrosuccinnaphtylamid (Succinoctonitronaphtylamid)* zu bezeichnen ist. — Auch die mittelst p-Toluylsäure erhaltenen Anhydroverbindungen (4) sind nebst den Abkömmlingen sorgfältiger beschrieben worden. Erhitzt man (1 Mol.) *o-Mononitroanilin* vom Schmelzpunkt 66° mit einem

(1) Toluidinsuccinimid, JB. f. 1875, 742. — (2) JB. f. 1877, 710. — (3) Daselbst. — (4) JB. f. 1877, 485 f.

Ueberschufs von (1 Mol.) p-Toluylchlorid und krystallisirt das Product nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol um, so erhält man Prismen vom Schmelzpunkt 110° der Formel $C_6H_4(NO_2)_{[2]}[NH(COC_6H_4CH_3)]_{[1]}$ *(Toluyl-o-nitroanilid)*. Läfst man in analoger Weise p-Toluylchlorid, welches mit dem gleichen Volum Benzol vermischt wurde, auf *o-Diamidobenzol* wirken, so entsteht das besprochene (1) *Anhydrotoluyldiamidobenzol*, dessen *salz. Salz* $C_6H_4(NH)NC\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 . HCl$ lange dünne farblose, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln vorstellt. Das *Platindoppelsalz* desselben $(C_{14}H_{12}N_2) . 2 HCl . PtCl_4$ ist ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Schwefels. Anhydrotoluyldiamidobenzol* $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2SO_4$ bildet in Wasser sehr schwer lösliche, *salpeters. Anhydrotoluyldiamidobenzol* $C_{14}N_{12}N_2 . HNO_3$ leicht lösliche lange farblose Nadeln. Neben dieser Anhydrobase tritt bei der Reaction ein Amin : *Ditoluyl-o-diamidobenzol* $C_6H_4[NH(COC_6H_4CH_3)]_2$ oder $C_6H_4(NH_2)\text{-}N{=}(COC_6H_4CH_3)_2$ auf; dieses läfst sich von jener mittelst Eisessig trennen, worin es viel schwieriger löslich ist. Es zeigt derbe farblose, in Alkohol schwer, in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 228°, die mit Salzsäure bei 170° in p-Toluylsäure und Anhydrotoluyldiamidobenzol zerfallen. — Mit *m-Mononitro-p-toluidin* (Schmelzpunkt 114°) giebt p-Toluylsäurechlorid *Toluyl-m-nitrotoluidid* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}[NH(CO_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]})]_{[4]}$, goldgelbe, aus Alkohol umzukrystallisirende, in Wasser unlösliche, zwischen 165 und 166° schmelzende Nadeln. Das kurz erwähnte (2) *Anhydrotoluyldiamidotoluol* $C_6H_3(CH_3) . N . NH (C . C_6H_4CH_3)$ erhält man aus der vorigen Verbindung derart, dafs man ihre warm gesättigte alkoholische Lösung mit einem gleichen Volum concentrirter Salzsäure sowie Zinn erhitzt; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen farblosen Nadeln, deren *salzs.* $C_{15}H_{15}N_2 . HCl$, *schwefels.* $(C_{15}H_{15}N_2)_2H_2SO_4$ und *salpeters. Salz* $C_{15}H_{15}N_2 . HNO_3$ demselben sehr ähnlich sehen; erstere beiden Salze sind in Wasser schwer löslich. — *Xylidin* vom Siedepunkte 215 bis 220° reagirt (zu gleichen Molekülen)

(1) JB. f. 1877, 485 f. — (2) Daselbst, 486.

mit p-Toluylchlorid unter Entstehung von *p-Toluylxylidid* $C_6H_3(CH_3)_2$-NH-(CO-$C_6H_4CH_3$), farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 139°. Dieselben verwandeln sich durch rauchende Salpetersäure in Eisessig unter kurzem schwachem Erwärmen in *p-Tolylnitroxylidid* $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$-NH-($COC_6H_4CH_3$), eine in kochendem Alkohol schwer, in heifsem Eisessig leicht lösliche Verbindung, die Nadeln zeigt und bei 187° schmilzt. Letztere wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in *Anhydrodiamido-p-toluylxylol* $C_6H_2(CH_3)_2$-NH-N=[=C(C_6H_4)(CH_3)] (1) übergeführt, leicht in Alkohol lösliche, bei 217° schmelzende Nadeln; Nadeln zeigen auch das *schwefels.* $(C_{16}H_{16}N_2)_2 . H_2SO_4$, *salzs.* $C_{16}H_{16}N_2 . HCl$ und *salpeters. Salz* $C_{16}H_{16}N_2 . HNO_3$ dieser Base. — *m-Mononitrobenz-p-toluidid* $C_6H_4(CH_3)NH[(COC_6H_4)_{[1]}(NO_2)_{[3]}]$ vom Schmelzpunkt 162° (2) wird mittelst *m-Mononitrobenzoylchlorid* (aus m-Nitrobenzoësäure und Phosphorchlorid) derart aus p-Toluidin gewonnen, dafs man in dieses (1 Mol.), welches in Benzol gelöst oder auch geschmolzeu sein kann, jenes (1 Mol.) im geschmolzenen Zustande einträpfelt. Diese Nitroverbindung, welche in Alkohol schwer löslich ist, läfst sich noch weiter (durch ein gut gekühltes Gemisch von 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 4 Thln. Wasser) zu *m-Mononitrobenz-m-nitro-p-toluidid* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}[NH(COC_6H_4NO_2)]_{[4]}$ (2) nitriren, welches lange seideglänzende gelbe, bei 188,5° schmelzende, in Alkohol schwer, in Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln vorstellt. Dasselbe zerfällt mit Potaschelösung bei 175 bis 200° neben *m-Mononitrotoluidin* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$ in m-Nitrobenzoësäure und liefert mit Zinn und Salzsäure *m-Monoamidobenz-m-amido-p-toluidid* $C_6H_3(CH_3)NH(COC_6H_4NH_2)NH_2$ vom Schmelzpunkt 227 bis 229° (die JB. f. 1877, 485 erwähnte Anhydrobase ist es der jetzt mitgetheilten Analyse nach *nicht*). Letzteres bildet mit *Schwefelsäure* beziehungsweise *Salpetersäure* die entsprechenden *Salze* $(C_{14}H_{15}N_3)_2 . H_2SO_4$ (schwer lösliche Prismen) und $C_{14}H_{15}N_3 . HNO_3$ (leicht lösliche Nadeln), welche sich von der zugehörigen Anhydroverbindung ableiten.

(1) Anhydrotoluyldiamidoxylol, JB. f. 1877, 486. — (2) Daselbst, 485.

— Die erwähnte Säure (1) der Formel C_6H_4=[-NH-, -N=]≡C-C_6H_4-COOH *(Anhydrobenzamidotoluylsäure)* stellt man durch Oxydation des oben beschriebenen Anhydrodiamido-p-toluylxylols mit Chromsäure in Eisessig dar. Aus kochendem Wasser schiefst sie in zarten, sehr leicht in Alkohol löslichen, bei 300° schmelzenden Nadeln an. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ba . 6 H_2O$ farblose Nadeln, ist in Wasser schwer, das *Calciumsalz* $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ca . 5 H_2O$, ist in diesem leicht löslich. Das *Kaliumsalz* $C_{14}H_9N_2O_2K . 7 H_2O$ krystallisirt aus Wasser in langen farblosen seideglänzenden Nadeln; das Silbersalz $C_{14}H_9N_2O_2Ag$ zeigt eine weiſse, in Wasser unlösliche Gallerte. Der *Aethyläther* $C_{14}H_9N_2O_2C_2H_5$ erscheint aus Alkohol in farblosen, bei 242° schmelzenden Nadeln. — Der Körper C_6H_4=[-NH-, -N=]≡C-C_6H_4OH vom Schmelzpunkt 222,5° (2) wird jetzt *Anhydrosalicyldiamidobenzol* genannt. — Pichler sowie Simon (3) stellten aus dem Anhydrobenzoldiamidobenzol (4) das Trijodid *Anhydrobenzdiamidobenzoltrijodid* C_6H_4=[-NH-, -N=]≡C-C_6H_5 . HJ . J_2 mittelst Erhitzen mit Jod (6 Mol.) in alkoholischer Lösung dar. Es besteht aus grünlich schimmernden, dunklen Krystallblättchen, die in Alkohol leicht, in Eisessig schwerer, in übrigen Mitteln nicht löslich sind. Durch Erhitzen oder anhaltendes Kochen mit Wasser wird es zersetzt; es bildet sich auch durch Erhitzen mit Jod in Jodamyl aus dem jodwasserstoffs. Amylanhydrobenzoyldiamidobenzol (5). Die freie Base des letzteren Salzes wird neuerdings mit *Monoamylanhydrodiamidobenzol* bezeichnet. Ihr *chlorwasserstoffs. Salz* $C_{18}H_{20}N_2$. HCl sowie das *schwefels. Salz* $C_{18}H_{20}N_2 . H_2SO_4 . 2 H_2O$ sind in langen Nadeln krystallisirbar. — H. Kronberg sowie Tubbe (6) haben Abkömmlinge des *Anhydracetdiamidotoluols* (7) beschrieben. Wird die Base mit etwa dem 4 fachen Gewicht Jodäthyl gemischt 7 Stunden hindurch auf 150° in verschlossenen Röhren

(1) JB. f. 1877, 486. — (2) JB. f. 1880, 848. — (3) Ann. Chem. 21[illegible], 347. — (4) Anhydrobenzoyldiamidobenzol, JB. f. 1874, 741. — (5) JB. f. 1876, 696. — (6) Ann. Chem. 210, 351. — (7) Aethenyltoluylendiamin, JB. f. 1875, 669.

erhitzt, so entsteht neben geringen Mengen eines Diäthylderivats *Monoäthylanhydracetdiamidotoluol* $C_6H_3(CH_3)$=[-N=, -N(HC_2H_4OH)-]≡C-CH_3 . 2 H_2O. Um es von jenem zu befreien, kocht man das Rohproduct mit Wasser aus und filtrirt, wonach sich aus dem Filtrat hellgelbe Krystalle von *Monoäthylanhydracetdiamidotoluoljodid* abscheiden. Aus diesem kann die freie Anhydroverbindung zweckmäſsig durch anfängliche Umwandlung ins Nitrat und sodann Zufügen von Kalihydrat abgeschieden werden; sie zeigt farblose, schon unterhalb 30° schmelzende Nadeln. Das eigentliche, *wasserfreie* Monoäthylanhydracetdiamidotoluol $C_6H_3(CH_3)$=[-N=, -N(C_2H_5)-]≡C-CH_3 . entsteht aus der vorigen Verbindung durch Hinstellen über Schwefelsäure; dieses krystallisirt aus wasserfreiem Alkohol in groſsen farblosen, bei 93° (corr.) schmelzenden Tafeln. In letzterem ist es leicht, in Wasser wenig löslich. Das erwähnte *Jodid* $C_{11}H_{14}N_2$. HJ . H_2O, farblose oder gelbliche Nadeln, löst sich in kochendem Wasser leicht auf. Das *Chlorid* (gleichfalls Nadeln) ist leicht, das *Nitrat* $C_{11}H_{14}N_2$. HNO_3 . H_2O (Schmelzpunkt 99°) und $C_{11}H_{14}N_2$. HNO_3 (Schmelzpunkt 95°), ist schwierig in Wasser löslich. Letzteres wurde aus dem Jodid mittelst Silbernitrat gewonnen. — Metger (1) stellte ferner aus dem Anhydrobenzdiamidobenzol (2) das *Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid* C_6H_4=[-N=,-N(CH_3)-]≡C-C_6H_5 . CH_3J_3 dar, zu welchem Zwecke Er ersteres mit Jodmethyl zu einem dünnen Brei mischte und diesen 10 Stunden lang auf 180° erhitzte. Der aus Alkohol sich abscheidende Körper repräsentirt sich in langen rothbraunen, bei 140 bis 141° schmelzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und in höherer Temperatur Jod abgeben. Kocht man die alkoholische Lösung mit Bleioxyd und Wasser, so entsteht neben Bleijodid *Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoljodid* C_6H_4=[-N=, -N(CH_3)-]≡C-C_6H_5 . CH_3J, welches aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 280° krystallisirt. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich. Versetzt man ihre Lösung mit kochendheiſser Kalilauge, so fällt *Dimethylanhydrobenzdiamidobenzolhydroxyd*

(1) Ann. Chem. **210**, 355. — (2) Oben S. 444.

C_6H_4]=[-N=, -N(CH_3)-]≡C-C_6H_5.CH_3OH aus, weiſse, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol leicht lösliche, bei 152° schmelzende Flocken. Dasselbe wird durch verdünnte Schwefelsäure in das *Sulfat* $C_{14}H_{12}N_2$.CH_3OSO_3H.H_2O (farblose derbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle) verwandelt, welches über Chlorcalcium verwittert; durch Salpetersäure ins *Nitrat* $C_{14}H_{12}N_2$.CH_3ONO_2 übergeführt, das in seinen Eigenschaften dem Sulfat gleicht. Das *Chlorid* $C_{14}H_{12}N_2$.CH_3Cl.H_2O (aus der freien Base bereitet) zeigt groſse farblose, gleichfalls in Wasser leicht lösliche, an der Luft verwitternde Tafeln; die hieraus darzustellende *Platinverbindung* $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$ ist ein orangegelber krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. — Betreffs der Diäthylanhydrobenzdiamidobenzol-Verbindungen (1) ist nachzutragen, daſs das *Diäthylanhydrobenzdiamidobenzolhydroxyd* $C_{17}H_{19}N_2OH$ bei 132° schmilzt. — Niemeyer (2) verwandelte das Anhydrobenzdiamidotoluol (3) durch Erhitzen mit Jodmethyl während 48 bis 60 Stunden auf 240° in *Dimethylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid* $C_6H_3(CH_3)$=[-N=, -N(CH_3)-]≡C-C_6H_5.CH_3J_3, braunrothe lange Nadeln, die in Aether sehr leicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich sind und bei 106° schmelzen. Hieraus entsteht mittelst Bleioxyd und Wasser auf dem Wasserbade das *Dimethylanhydrobenzdiamidotoluoljodid* $C_6H_3(CH_3)$=[-N=, -N(CH_3)-]≡C-C_6H_5.CH_3J, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Das entsprechende *Nitrat* stellt ein bei — 18° nicht erstarrendes Oel vor, das *Sulfat* $C_{15}H_{14}N_2$.CH_3O.SO_3H farblose Krystalle, das *Chlorid* $C_{15}H_{14}N_2$.CH_3Cl.2H_2O (sämmtlich aus der freien Base bereitet) sehr leicht in Wasser lösliche farblose Tafeln. Aus dem Chlorid konnte das *Platindoppelsalz* $(C_{15}H_{14}N_2.CH_3Cl)_2PtCl_4$ als orangegelber krystallinischer Niederschlag erhalten werden. *Dimethylanhydrobenzdiamidotoluolhydroxyd* $C_{15}H_{14}N_2$.CH_3OH scheidet sich aus dem entsprechenden Jodid mittelst Kalilauge zunächst als ein Oel ab,

(1) JB. f. 1877, 486; f. 1879, 446 f. — (2) Ann. Chem. **210**, 368. — (3) Oben S. 434 und JB. f. 1875, 677 (Anhydrodiamidobenztoluidin).

as aus Alkohol nach dem Erstarren umkrystallisirt werden kann und sodann bei 144° schmilzt. Durch kalte Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht oder in alkoholischer Lösung mittelst Salpetriger Dämpfe aus arseniger Säure läfst es sich in die *Mononitroverbindung* : *Dimethylanhydrobenzdiamidonitrotoluolhydroxyd* $C_6H_2(NO_2)(CH_3)[N_2(CH_3)C]C_6H_5 . CH_3OH$ oder C_6H_2 $(CH_3)[N_2(CH_3)C]C_6H_4(NO_2) . CH_3OH$ überführen. Zur Reindarstellung derselben versetzt man die rohe, mit Wasser verdünnte Salpetersäurelösung mit Sodalösung, filtrirt einen etwa entstehenden Niederschlag ab und fügt zum Filtrat Kalilauge, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzteren krystallisirt man nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol um, wodurch man gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 165° erhält, die in Wasser nicht, in Alkohol leicht und sehr leicht in Aether löslich sind. Durch Salzsäure und Platinchlorid bilden sie das *Platindoppelsalz* $[C_6H_2(NO_2)(CH_3)[N_2(CH_3)C]C_6H_5 . CH_3Cl]_2PtCl_4$, einen gelben, in Wasser schwer löslichen Körper. Dieser geht mittelst Zinn und Salzsäure in *Dimethylanhydrobenztriamidotoluolchlorid-Platinchlorid* $[C_6H_2(CH_3)(NH_2)[N_2(CH_3)C]C_6H_5 . CH_3Cl]_2PtCl_4$ über, einen in Wasser unlöslichen rothgelben Niederschlag. — Ide (1) bereitete aus dem Anhydrobenzdiamidotoluol das Diäthylderivat: *Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid* $C_6H_3(CH_3)$ =(-N=, -N(C_2H_5)-]≡C-C_6H_5 . C_2H_5J_3 derart, dafs Er ersteres mit Jodäthyl stark durchtränkt in einem Rohr 36 Stunden hindurch auf 300° erhitzte. Nach der Operation kocht man den Inhalt des letzteren mit Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, wodurch man rothe grofse Nadeln oder Tafeln der neuen Verbindung erhält, die in Aether fast nicht, in kochendem Alkohol sowie Eisessig ziemlich leicht löslich sind und zwischen 128 und 129° schmelzen. Hieraus gewinnt man *Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoljodid* $C_6H_3(CH_3)$=[-N=, -N(C_2H_5)-]≡C-C_6H_5 C_2H_5J durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Bleioxyd und Wasser; in diesem wie in Alkohol löst es sich beim Erhitzen leicht auf. Das entsprechende *Diäthylanhydrobenzdi-*

(1) Ann. Chem. 210, 372.

amidotoluolhydroxyd $C_{18}H_{21}N_2 . OH$ vom Schmelzpunkt 153° läfst sich aus dem Jodid durch Kalilauge erhalten; in Wasser nicht, in Benzol und heifsem Alkohol gut lösl unzersetzt flüchtig. Mit Schwefelsäure bildet es das $C_{18}H_{21}N_2 . OSO_3H . H_2O$ (farblose, in Wasser leicht löslich Krystalle), welches mit Chlorbaryum in das *Dichlorid* C_{18}I .HCl übergeht, zerfliefsliche Krystalle, die anscheinend Wasser einschliefsen. Letzteres Chlorid giebt das *Platin salz* der Formel $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2PtCl_4 . H_2O$, das aus koc Wasser in goldgelben Täfelchen erscheint. — Tubbe (1) *Diäthylanhydracetdiamidotoluoltrijodid* $C_6H_3(CH_3)$=[(C_2H_5)-]≡C-$CH_3 . C_2H_5J_3$, als Er Anhydracetdiamidotol mit Jodäthyl zu einem Brei gemengt 24 Stunden lang bis 300° im Rohr erhitzte. Man behandelt das Rohprod kochendem Wasser und danach das Ungelöste mit A wodurch man lange braune, bei 111° schmelzende Nad reinen Verbindung erhält. Mit Bleioxyd und Wasser z sie den beschriebenen Trijodiden analog in das *Mo* $C_{11}H_{14}N_2 . C_2H_5J$, das sich in den gebräuchlichen Mitteln löst. Das entsprechende (übrigens nicht analysirte) *Hy* $C_{11}H_{14}N_2 . C_2H_5OH$ fällt aus dem Jodid mit Kalilauge tropfen, die allmählich krystallinisch werden; das in ü Weise erhaltene *Platindoppelsalz* $(C_{11}H_{14}N_2 . C_2H_5Cl)_2PtC$ gelbe, aus Wasser umzukrystallisirende Nadeln vom Sc punkt 218°.

O. Fischer (3) hat Seine (4) Arbeiten über die C *sationsproducte aromatischer Amine* im Zusammenhang ausführlich mitgetheilt. Folgendes ist dem Bekannten h fügen. *Monobenzoyldimethylanilin* (5) schmilzt zwischen 39°. Ein analoges Product, *Monobenzoyldimethyl-o-t* C_6H_5-CO-$C_7H_6N(CH_3)_2$, entsteht aus *Dimethyl-o-toluidin* Benzoësäure und Phosphorsäureanhydrid; es ist anfangs ö

(1) Ann. Chem. **210**, 376. — (2) JB. f. 1875, 669 (Aethenyltol amin). — (3) Ann. Chem. **206**, 83. — (4) JB. f. 1876, 696; f. 1877 f. 1878, 453; f. 1879, 418 f., 1166; f. 1880, 559, 560. — (5) JB. f. 18

rt indefs nach einiger Zeit und zeigt sodann farblose glän-
ide, meist zu Büscheln vereinigte Spiefse vom Schmelzpunkt
, die zweckmäfsig aus Ligroïn umkrystallisirt werden können. —
n den Salzen des *Dimethylanilinphtaleïns* (1) ist noch das
methylat $C_{24}H_{24}N_2O_2 . 2CH_3J$ zu erwähnen, welches man
telst Jodmethyl in Holzgeistlösung erhält durch Erhitzen auf
bis 110° während einiger Stunden. Dasselbe schmilzt unter
ichzeitiger Zersetzung gegen 185° und ist in warmem Wasser
in übrigen Mitteln leicht löslich. Das Reductionsproduct des
nethylanilinphtaleïns (2) wird *Dimethylanilinphtalin* benannt;
heifsem Alkohol krystallisirt dasselbe in glänzenden, gegen
° schmelzenden Blättchen, die sich oberhalb dieser Temperatur
setzen unter Abspaltung eines dicken Oels und durch Er-
rmen mit conc. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung
en. — Die Mutterlauge von der Bereitung des Tetramethyl-
midodiphenylmethans (3) enthält einen grünen Farbstoff,
algrün, welcher im reinen Zustande nicht dargestellt werden
nte, obschon seine *Salze* gut und leicht krystallisiren. Das
s. Salz $C_{24}H_{24}N_2O_2 . HCl$, welches grüngelbe, ziemlich schwer-
iche, mikroskopische Nadeln bildet, erhält man auf die Weise,
man die salzs. Lösung des Farbstoffs nach dem Eindampfen
ge Zeit hindurch über 100° erhitzt, wodurch das anfänglich
standene zweifach salzs. Salz ins einfach saure übergeht.
zteres giebt mit Chlorzink ein in messinggelben Nadeln er-
einendes *Zinkdoppelsalz,* dessen Lösungen grün gefärbt sind.
dem Phtalgrün entsprechende *Leukobase* $C_{24}H_{24}N_2O$ läfst
leicht direct aus dem Einwirkungsproduct von Dimethyl-
lin und Phtalylchlorid gewinnen. Dieses wird zu dem Ende
gere Zeit hindurch in salzs. Lösung mit Zinkstaub gekocht,
danach farblos gewordene Flüssigkeit filtrirt, mit Natron-
ge im Ueberschufs versetzt und nun mit Benzol oder Toluol
geschüttelt. Letztere Körper nahmen die Leukobase und
tramethyldiamidodiphenylmethan auf, während das gleichfalls

(1) JB. f. 1877, 470. — (2) JB. f. 1876, 698. — (3) JB. f. 1879, 417,
; f. 1880, 532 f.

vorhandene Dimethylanilinphtalin im Rückstande verbleibt. Die Benzol- (beziehungsweise Toluol-) Lösung wird sodann getrocknet und eingeengt, wonach man sie mit Aether versetzt, welcher nach einiger Zeit die Leukobase in runden Krystallaggregaten abscheidet. Diese löst man zur Reinigung in Benzol und fällt mit Aether wieder aus, wodurch man kleine glänzende, bei 235 bis 236° schmelzende Prismen gewinnt, die in den meisten Lösungsmitteln schwer, leicht dagegen in heifsem Benzol, Toluol und Chloroform löslich sind. Durch Oxydationsmittel wird diese Leukobase wieder in Phtalgrün übergeführt. Letzteres besitzt nach Fischer die *Constitutions*formel $[OH, C_6H_4N(CH_3)_2]=C=[-C_6H_3N(CH_3)_2-CO-C_6H_4-]$, während *Leukophtalgrün* der Formel $(CH_3)_2N-C_6H_4-C\equiv[-C_6H_3N(CH_3)_2-\acute{C}(OH)-C_6H_4-]$, *Dimethylanilinphtaleïn* $C\equiv[(-C_6H_4N(CH_3)_2)_2, -C_6H_4CO-O-]$ und *Dimethylanilinphtalin* $C\equiv[(-C_6H_4N(CH_3)_2)_2, -C_6H_4COOH, H]$ gemäfs constituirt sind. — Auch *Benzylalkohol* reagirt mit *Dimethylanilin* unter Bildung eines übrigens nicht weiter charakterisirten Products; das bereits erwähnte Reactionsproduct von Benzhydrol mit Dimethylanilin : *Dimethylamidotriphenylmethan* (1) wird aus dem Rohproduct derart gewonnen, dafs man das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abtreibt und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das *Platinsalz* $2(C_{21}H_{21}N . HCl) . PtCl_4$ scheidet sich aus Alkohol in gelben Nadeln ab, die an der Luft fleischfarben werden. Behandelt man die Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 110°, so erhält man *Monoamidotriphenylmethan* (2). — Von den Salzen des *Tetramethyldiamidotriphenylmethans* (3) ist noch das *Platinsalz* $C_{23}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$ zu erwähnen, das eine gelblichgrüne, an der Luft in schmutziggrün übergehende Farbe zeigt; sowie das *Goldsalz* $C_{23}H_{26}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$, das schwach gelb gefärbt und in Alkohol leicht löslich ist; sowie das *pikrins. Salz*, welches gelblichgrüne Nädelchen der Formel $C_{23}H_{26}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ zeigt, die sich in Aether und Wasser fast nicht, in kaltem Alkohol schwer lösen. Mit *Jodmethyl* giebt die in Rede

(1) JB. f. 1878, 453 f. — (2) JB. f. 1880, 559. — (3) JB. f. 1878, 453.

stehende Base (in methylalkoholischer Lösung) bei 100 bis 110° Blättchen oder Tafeln des *Jodmethylats* $C_{23}H_{26}N_2 . 2 CH_3J$, die zwischen 218 und 222° unter Spaltung in ihre Componenten schmelzen. — Betreffs des *Bittermandelölgrüns* (1) theilt Fischer noch einige Bildungsweisen dieses Körpers mit. Es entsteht aus *Benzalchlorid* (1 Mol.) und *Dimethylanilin* (2 Mol.), wenn das Gemisch dieser Verbindungen allmählich mit Chlorzink versetzt und später auf dem Wasserbade zur Beendigung der Reaction erwärmt wird; sodann aus *Benzoësäureanhydrid* in analoger Weise. — Die aus *Furfurol* und *Dimethylanilin* entstehende *Base* $C_{21}H_{24}N_2O$ wurde bereits erwähnt (2). Dieselbe verwandelt sich durch starke Oxydationsmittel (Permanganat, salpetrige Säure) in schmutziggrüne Körper, mit *Chloranil* bildet sie einen grünen Farbstoff. Das *Platinsalz* $C_{21}H_{24}N_2O . 2 HCl . PtCl_4$ entsteht als hellgelber Niederschlag; eine gleiche Farbe zeigt das *Goldsalz*, welches in Alkohol löslich ist. Das *pikrins. Salz* $C_{21}H_{24}N_2O . 2 C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ zeigt grünlichgelbe mikroskopische Nadeln; *Brom* scheint ein bis jetzt nicht rein erhaltenes Additionsproduct ($C_{21}H_{24}N_2O . Br_2$?) zu bilden. — Kocht man das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure (salpetrigs. Natron in schwefels. Lösung) auf *Diamidotriphenylmethan* (3) mit Wasser im Kohlensäurestrom, so entsteht *Dioxytriphenylmethan* $C_{19}H_{14}(OH)_2$ neben einem harzigen rothbraunen Farbstoff; das Hydroxyderivat reinigt man zunächst mittelst Natronlauge, sodann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, wobei es sich anfangs als Oel abscheidet. Die später erscheinenden Nadeln schmelzen bei 160 bis 161°; in heißem Wasser sind sie nur wenig löslich (4). — Derselbe (5) beschrieb auch das *Oxalat* von *Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol* $C_{27}H_{32}N_2 . C_2O_4H_2 . H_2O$. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in großen goldglänzenden dicken Prismen.

(1) JB. f. 1879, 1166; über das *Oxalat* und *Zinkdoppelsalz* dieses Körpers siehe Döbner, JB. f. 1880, 618. — (2) JB. f. 1878, 453. — (3) JB. f. 1880, 561. — (4) Vgl. Döbner, JB. f. 1879, 509 f. — (5) Ber. 1881, 2521.

O. Fischer (1) liefs ferner (2) gegen *Dimethylanilin* eini *Aldehyde* reagiren. *Salicylaldehyd* (10 Thl.) giebt mit Dimeth anilin (22 bis 25 Thl.) und Chlorzink (20 Thl.) auf dem Wass bade sieben bis acht Stunden hindurch erhitzt ein Rohprodu welches einen Körper der Formel $C_{23}H_{26}N_2O$ einschliefst, e *Leukobase,* dem Er die Constitution $(OH)C_6H_4$-CH=[-C_6H $(CH_3)_2]_2$ zuschreibt. Letztere erhält man auf die Weise re dafs man durch die Reactionsmasse zur Verflüchtigung des I methylanilins Wasserdampf leitet, von dem im Kolben verbl benden Antheil die Chlorzinklösung abgiefst und den Rückst aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es scheiden sich soda farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die auch aus Benz lösung mittelst Ligroïn in Rosetten ausfallen und bei 127 128° schmelzen. Mit Bleisuperoxyd oder Braunstein in sau Lösung wird diese Base zu einem grünen Farbstoff : *Salic aldehydgrün,* oxydirt, das mittelst Kochsalz oder essigs. Natr aus seiner wässerigen Lösung abzuscheiden ist. Kocht man Leukobase längere Zeit hindurch mit Essigsäureanhydrid, so hält man ihre *Acetylverbindung* $C_{23}H_{25}N_2$-OC_2H_3O, irisiren Blättchen vom Schmelzpunkt 144°. — *p-Oxybenzaldehyd* reag analog dem Salicylaldehyd auf *Dimethylanilin.* Die bei dies Reaction entstehende *Base* hat gleichfalls die Formel $C_{23}H_{26}N_2$ sie besitzt den Schmelzpunkt 163° und löst sich in Wasser n spurenweise. Die *Acetylverbindung* derselben $C_{23}H_{25}N_2$-OC_2H zeigt farblose glänzende kurze Prismen; durch Kochen m Chloranil in alkoholischer Lösung giebt die Base eine rot Flüssigkeit, die durch Essigsäure oder sehr verdünnte Miner säuren intensiv grün wird. Letztere Farbe besitzt auch ei mittelst Braunstein in saurer Lösung erhaltene Flüssigkeit, d auch wie jene starken *Dichroïsmus* zeigt (in durchfallendem Lich violett). Mit *Ammoniak* werden damit getränkte Papierstreif rothviolett und läfst sich die grüne Farbe sodann durch Säur wieder herstellen. — *p-Mononitrobenzaldehyd* (3) liefert n

(1) Ber. 1881, 2522. — (2) Vgl. die vorhergehende Abhandlung. (3) JB. f. 1880, 562.

Dimethylanilin p-Nitrobittermandelölgrün (1); ersterer, welcher in Gemeinschaft mit H. Ostermaier näher untersucht wurde, krystallisirt aus heifsem Wasser in zolllangen farblosen dünnen, bei 106° schmelzenden Prismen, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und mit Wasserdämpfen, allerdings schwierig, flüchtig sind. In Aether ist der Aldehyd ziemlich, in Ligroïn sehr schwer, in anderen Mitteln leicht löslich. Schwefligs. Natrium verwandelt den Aldehyd in einen rothgelben Körper, gegen Oxydationsmittel ist er ziemlich beständig, mit Ammoniak bildet er ein ziegelrothes Pulver (Nitrohydrobenzamid ?), mit *Anilin* vereinigt er sich auf dem Wasserbade zu der Verbindung $(NO_2)C_6H_4$-$CH=N(C_6H_5)$, welche aus Aether in schwach gelb gefärbten Plättchen ausfällt, die bei 93° schmelzen, sich auch in Benzol und Ligroïn lösen und durch verdünnte Säuren in ihre Componenten zerlegt werden. Die Darstellung des p-Nitrobittermandelölgrüns geschieht analog den oben beschriebenen Aldehyd-Reactionen; das Rohproduct liefert zunächst die Leukobase: *p-Mononitrotetramethyldiamidotriphenylmethan* $C_{23}H_{25}N_3O_2$, welche aus der Masse nach Entfernung der Verunreinigungen durch successives Behandeln mit Wasser, wenig verdünnter Salzsäure und verdünntem Alkohol, mittelst Umkrystallisiren des Restes aus heifsem Toluol gewonnen wird, welcher Lösung nach dem Filtriren zweckmäfsig ein halbes Volum Alkohol hinzuzumischen ist. Die Leukobase bildet goldgelbe Blätter, die in Alkohol und Ligroïn schwer, nicht löslich in Wasser sind und zwischen 176 und 177° schmelzen. Das *Jodmethylat* (bei [illegible] in Holzgeistlösung gewonnen) $C_{23}H_{25}N_3O_2 . 2CH_3J . H_2O$ bildet schwachgelb gefärbte kleine Nadeln vom Schmelzpunkt [illegible], bei welcher Temperatur sich dieselben unter Entbindung von Jodmethyl in eine grüne harzige Masse verwandeln. Reducirt man die Base in salzs. Lösung mit Zinkstaub so lange, bis Ammoniak farblose Flocken abscheidet, so entsteht das Amidoderivat : *p-Monoamidotetramethyldiamidotriphenylmethan* (*Tetramethyl-p-leukanilin*) $C_{23}H_{27}N_3$. Nach der Einwirkung ver-

(1) JB. f. 1879, 1168.

setzt man mit Ammoniak im Ueberschuſs, trocknet den k
menden Niederschlag nach dem Auswaschen und löst ihn sp
in Benzol (oder auch Toluol). Aus der Benzollösung kann
sodann durch vorsichtiges Versetzen mit Ligroïn etwas
abscheiden, das abzufiltriren ist, und gewinnt man danach
dem Filtrat allmählich sternförmig gruppirte Blättchen
auch groſse Rosetten des neuen Körpers, der aus Alkoho
diamantglänzenden Krystallen ausfällt, die bei 151 bis
schmelzen. Dieses Amin geht durch Oxydation mit Bleisu
oxyd oder Braunstein in schwach saurer Lösung in einen d
Kochsalz oder essigs. Natron in violettrothen Flocken abzus
denden *Farbstoff* (Tetramethylpararosanilin ?) über. Das *p-N
bittermandelölgrün* läſst sich nun auf die Weise aus dem N
tetramethyldiamidotriphenylmethan gewinnen, daſs man di
in verdünnter Schwefelsäure löst, schwach ansäuert und
bis zwölf Stunden hindurch das Ganze bei 40 bis 50° dige
Zur Reindarstellung setzt man der so erhaltenen und filtri
Lösung essigs. Natron und Kochsalz hinzu, sammelt den k
menden gelbgrünen Niederschlag, wäscht ihn aus, löst ih
Salzsäure und fällt mittelst Ammoniak. Das Präcipität
sodann zunächst mit wenig Alkohol ausgekocht und endlich
siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält k
goldgelbe Prismen oder auch groſse granatrothe Rosetten.

V. Merz und W. Weith (1) theilen einige Versuche
welche zur Darstellung von *aromatischen Aminen* aus *Phe*
angestellt wurden. α- sowie *β-Naphtol* gehen mit Ammon
acetat erhitzt (bei 270 bis 280°) allmählich in α- resp. *β-N
tylamin* beziehungsweise α- und β-Acetnaphtalid über. *C
calcium-Ammoniak* wirkt ähnlich, namentlich bei Gegenwart
etwas Wasser; mit dem wasserfreien Körper bildet sich h
sächlich *Dinaphtylamin*. Letzteres, sowohl in der α- als β
dification entsteht namentlich bei Anwendung von *Chlor
Ammoniak*. *Chlorcalcium-Anilin* und *Chlorcalcium-p-Tol*
wirken ähnlich. — Auch *Chlorzink-Anilin* sowie *Chlorzi*

(1) Ber. 1881, 2343.

Toluidin wirken auf *Phenol* beziehungsweise *p-Kresol* unter Entstehung der betreffenden Amine. — *Resorcin* geht durch Chlorzink-Anilin bei 260 bis 280° in *m-Oxydiphenylamin*, NH =[C_6H_5, -C_6H_4OH], über, ein Körper, der mit überhitztem Wasserdampf destillirt und danach durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser rein erhalten werden kann. Er bildet weiße Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 81,5 bis 82°, destillirt unzersetzt und zerlegt sich beim Ueberleiten über erhitzten Zinkstaub unter Entstehung von Diphenylamin. — Auch ein Alkohol : *Amylalkohol*, wurde der Einwirkung von Chlorzink-Anilin ausgesetzt; es entstand auf die Weise ein Rohproduct, das nach der Behandlung mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Destillation ein um 260° siedendes Oel von der Zusammensetzung eines *Monoamidoamylbenzols (Amylanilins)* gab (1). Dasselbe liefert ein *Benzoylderivat*, $C_6H_4(C_5H_{11})NH(C_7H_5O)$, in perlmutterglänzenden, bei 146 bis 149° schmelzenden Blättchen; vielleicht ist dieses Amidoamylbenzol isomer mit dem gewöhnlichen *Amylanilin*. Letzteres entsteht indeſs auch aus Amylalkohol, wenn man denselben mit überschüssigem Anilin und Phosphorsäureanhydrid auf 250° erhitzt (1).

W. Michler und H. Walder (2) constatirten, daſs beim Eintragen von *Trichlormethylsulfochlorid* (3) in *Anilin* (4 Thl.) und späterem Erwärmen sich *Carbotriphenyltriamin* (4) bilde, von welchem das überschüssige Anilin leicht mit Wasserdampf abzutreiben war.

R. Möhlau (5) übergoſs *Acetophenonbromid* (6) (1 Mol.) mit *Anilin* (1 Mol.) und beobachtete unter allmählicher Erwärmung die Abscheidung einer Krystallmasse, welche nach dem Waschen mit Wasser durch mäſsig concentrirte Salzsäure zum gröſsten Theil in Lösung ging. Das aus dieser krystallisirende *salzs. Salz* zeigt farblose Prismen von geringer Beständigkeit, aus denen mittelst Alkalien eine gelb gefärbte Base, *Aceto-*

(1) Vgl. JB. f. 1874, 722. — (2) Ber. 1881, 2175. — (3) JB. f. 1869, 339. — (4) JB. f. 1879, 450. — (5) Ber. 1881, 171. — (6) Bromacetophenon, JB. f. 1871, 534.

phenonanilid, C_6H_5-CO-CH_2(NH)C_6H_5, abgeschieden wird, die aus 95 procentigem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln oder auch Säulen anschiefst. Dieselben sind in Wasser wenig, in Alkohol und anderen üblichen Lösungsmitteln reichlich löslich, schmelzen bei 93° und zersetzen sich oberhalb 100° unter Wasserabspaltung. Mit concentrirter Salzsäure oder Alkalilauge zersetzt sich die Base unter Bildung von Anilin und Phenylcarbylamin. Erhitzt man sie mit Anilin zum Sieden, oder bringt man Acetophenonbromid bei dieser Temperatur direct mit ersterem zusammen, so erhält man *Phenylisoïndol,* $C_{14}H_{11}N$, unter Entbindung von Wasserdämpfen. Letzteres mufs zur Reinigung mit verdünnter Salzsäure und sodann Wasser behandelt und endlich destillirt werden. Es ist eine in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, die namentlich aus Schwefelkohlenstoff gut ausfällt, indefs auch in den übrigen Mitteln sich leicht löst, mit Ausnahme von Wasser, das selbst beim Kochen sehr wenig davon aufnimmt. Gegen glühenden Kalk und schmelzendes Natron ist sie beständig. In Schwefelkohlenstofflösung giebt sie mit Brom im grofsen Ueberschufs einen in Nadeln erscheinenden gelben, bei 96° unter Zersetzung schmelzenden Körper. — Vielleicht hat das Phenylisoïndol eine folgender Formel entsprechende *Constitution :* C_6H_5[-Ć=(=CH-)-] =N-C_6H_5.

Nach S. M. Losanitsch (1) wirkt *m-Mononitroanilin* (2) vom Schmelzp. 112 bis 113° auf *Phenylsenföl* (zu gleichen Mol.) in alkoholischer Lösung derart ein, dafs *m-Mononitrodiphenylthiocarbamid* (3) gebildet wird, welches sich aus den gemischten Lösungen nach etwa 24 Stunden ausscheidet. Dasselbe zeigt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 155°, die in Lösungsmitteln wenig löslich sind.

W. Michler und H. Walder (4) stellten einige Reactionen mit *Dimethylanilin* und dessen Derivaten an. Mittelst Phosphorpentachlorid geht ersteres in *Tetramethyldiamidodiphe-*

(1) Ber. 1881, 2365. — (2) JB. f. 1877, 462. — (3) Vgl. Brückner *(Mononitrosulfocarbanilid)*, JB. f. 1874, 821. — (4) Ber. 1881, 2175.

nylmethan (1) über. — *Dimethylanilinsulfosäure* läfst sich in Form des Calciumsalzes mittelst Natriumnitrit und Salzsäure in *Mononitrodimethylanilin* (2), welches sich abscheidet, und *Mononitrodimethylanilinsulfosäure*, $C_6H_3\equiv[NO_2, N(CH_3)_2, SO_3H]$, überführen. Letztere gewinnt man aus dem Filtrat der Abscheidung von Nitrodimethylanilin derart, dafs man es mit Ammoniak versetzt, auf ein kleines Volum verdampft und endlich Salzsäure hinzufügt. Der danach kommende Niederschlag wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, welches die Sulfosäure in Form schöner gelber Krystalle abscheidet. In Alkalien lösen sich dieselben in rothgelber Farbe auf. Ihr *Baryumsalz* bildet citronengelbe rhombische, in heifsem Wasser leicht lösliche Prismen, das *Calciumsalz* rhombische, in letzterem Mittel leicht lösliche Tafeln. Durch Zinn und Salzsäure wird die Sulfosäure leicht in *Monoamidodimethylanilinsulfosäure*, $C_6H_3\equiv[NH_2, N(CH_3)_2, SO_3H]$ übergeführt. Diese löst sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer und krystallisirt in grofsen Rhomboëdern. Das gut krystallisirende *Baryumsalz* erscheint aus Wasser in silberweifsen Schüppchen, das *Calciumsalz* in glänzenden Blättchen. — Auf *Monobromdimethylanilin* (3) wirkt concentrirte Schwefelsäure (zu gleichen Mol.) bei 180° unter Entstehung einer bromfreien Sulfosäure.

A. Claus und P. Rautenberg (4) constatirten, dafs *Jodmethyl-* sowie *Jodäthyl-Dimethylanilin* durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge in Jodkalium, den resp. Alkoholen und Dimethylanilin sich zerlegen. — Dieselben bemühten sich vergebens, eine Verbindung von *Amylbromid* mit *Dimethylanilin* zu erhalten. Beim Zusammenbringen dieser Körper entsteht eine geringe Menge bromwasserstoffs. Dimethylanilin, im Wesentlichen aber keine Reaction; erhitzt man indefs das Gemenge gleicher Moleküle (oder besser 1 Mol. Bromamyl und 2 Mol. Dimethylanilin) auf 150° während 15 bis 20 Stunden, so erhält man neben einer krystallinischen Masse, die haupt-

(1) JB. f. 1880, 532. — (2) JB. f. 1877, 466 (Paranitrodimethylanilin). — (3) JB. f. 1877, 467. — (4) Ber. 1881, 620.

sächlich aus *Trimethylphenylammoniumbromid* besteht, ein Oel, das sich als *Methylamylanilin* (1) $N\equiv[-C_6H_5, -CH_3, -C_5H_{11}]$ erwies. Dasselbe ist farblos, siedet bei 257° und besitzt das spec. Gewicht 0,906 bei 20°. Sein *salzs Salz* ist zerfliefslich, das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_5(CH_3)(C_5H_{11})N \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt gut. Die *Jodwismuthverbindung*, $(C_{12}H_{19}N \cdot HJ)_2(BiJ_3)_3$, ist in dunkelbraunrothen Krystallen zu erhalten. Beim Erhitzen von Dimethylanilin und Amylbromid auf 200° entsteht ein bei 38° siedendes *Amylen*, das ein *Bromadditionsproduct* der Formel $C_5H_{10}Br_2$ giebt. Dieses Amylen bildet sich auch aus dem Methylamylanilin mittelst Amylbromid.

W. Städel und O. Siepermann (2) geben dem früher (3) aus *Dimethylanilin* und *Bromacetylbenzol (Bromacetophenon, Acetophenonbromid)* (4) erhaltenen gelben Körper neuerdings die Formel $C_{15}H_{15}ON$ und lassen ihn auch im auffallenden Gegensatz zu der vorjährigen Mittheilung jetzt nach folgender Gleichung entstehen : $2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5(CO)CH_2Br = C_6H_5$ $-N(CH_3)-CH_2-CO-C_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot CH_3Br$. Hiernach besitzt er also die *Constitutionsformel* $C_6H_5-N(CH_3)-CH_2-CO-C_6H_5$. Obschon Aethylbromid auf diesen Körper selbst bei einer 100° übersteigenden Temperatur nicht einwirkt, so reagiren Aethyljodid sowie Methyljodid schon bei 70° damit unter Entstehung von *Jodacetylbenzol* (*Jodacetophenon*) neben sauerstofffreien Ammoniumbasen. Die Base $C_{15}H_{15}ON$ entsteht übrigens auch aus *Monomethylanilin* und Bromacetylbenzol : $2\,C_6H_5NH(CH_3)$ $+ C_6H_5(CO)CH_2Br = C_6H_5-N(CH_3)-CH_2-CO-C_6H_5 + C_6H_5NH$ $(CH_3) \cdot HBr$.

A. P. N. Franchimont (5) hat das von Mertens (6) dargestellte *α-Dinitrodimethylanilin* gemessen. Dasselbe gehört danach nicht, wie Letzterer glaubte, dem klinorhombischen, sondern dem orthorhombischem System an. Beobachtete Formen: $a = \infty\bar{P}\infty\,(100)$, $b = \infty\breve{P}\infty\,(010)$, $p = \infty P\,(110)$, $p' = \infty\bar{P}2\,(210)$,

(1) Methylamylophenylamin, JB. f. 1851, 491. — (2) Ber. 1881, 983. — (3) JB. f. 1880, 535. — (4) JB. f. 1871, 534. — (5) Arch. néerland. **16**, 473. — (6) Schmelzp. 87°, Ber. 1877, 995; in den JB. nicht übergegangen.

q = $\breve{P}\infty$(011), q' = 3$\breve{P}\infty$(031), o = P(111), o' = 2$\breve{P}$2(121); Axenverhältnifs a : b : c = 0,60766 : 1 : 0,36009. Das Makropinakoïd a ist gewöhnlich sehr breit und zwar an der einen Seite breiter wie an der anderen ausgebildet, das Brachypinakoïd b im Gegentheil schmal. Die Oberfläche der Prismen und das Makropinakoïd sind gewöhnlich der Länge nach gestreift. Am häufigsten sieht man nur die zwei Seiten auf der Makrodiagonale, seltener die auf der Brachydiagonale. Von den Seiten der Domen existirt q fast immer; q' herrscht bei den kleinen nadelförmigen Krystallen vor. Gemessene Winkel : p : p über b = 62°34'17''; q : q über c = 140°23'37''. a ist die spitze Bissectrix; die Krystalle sind negativ und $\rho < \nu$. Für den Winkel der optischen Achsen 2 E wurde gefunden (in Luft bei Natriumlicht) der Werth 23°30'.

Nach A. Pawlinow (1) bildet sich *Trimethylqhenylammoniumjodid* aus Anilin und Jodmethyl derart, dafs auf letzteres wässerige Kalilauge gegossen und sodann das Anilin hinzugefügt wird. Beim Umschütteln verläuft dann die Reaction nach der Gleichung $C_6H_5NH_2 + 3CH_3J + 2KOH = C_6H_5N(CH_3)_2 . CH_3J + 2KJ + 2H_2O$; wonach das Jodid aus dem Niederschlag auszuziehen ist. Zur Ueberführung in *Trimethylphenylammoniumhydroxyd*, C_6H_5-$N(CH_3)_2 . OH$, läfst sich dasselbe zunächst mittelst Bleisulfat in das schwefels. Salz des Hydroxyds verwandeln, aus welchem ersteres leicht durch Baryumhydroxyd zu gewinnen ist.

A. Studer (2) erhielt beim Erhitzen von salzs. *Anilin* (10 g) mit *Isobutylalkohol* (8 g) im Rohr während 6 Stunden auf 130° *Monoamidobutylbenzol*, $C_6H_4(C_4H_9)NH_2$, als *salzs. Salz* $(C_4H_9)C_6H_4NH_2 . HCl$. Letzteres krystallisirt aus Wasser in weifsen prismatischen Tafeln und liefert ein schellackfarbenes *Platindoppelsalz;* die freie Base bildet ein farbloses, bei 230° siedendes Oel vom spec. Gewicht 0,937 bei 25°. Das *bromwasserstoffs. Salz* $(C_4H_9)C_6H_4(NH_2) . HBr$ zeigt glänzende weifse Blätter oder Nadeln, das *jodwasserstoffs. Salz* $(C_4H_9)C_6H_4NH_2 . HJ$

(1) Ber. 1881, 2074 (Ausz.). — (2) Ber. 1881, 1472, 2186.

lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln. — *Acetylamidobutylbenzol*, $(C_4H_9)C_6H_4$-NH-C_2H_3O, gewinnt man aus der Base mittelst Eintropfenlassen von Acetylchlorid; es erscheint aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 170°, die auch aus Wasser umkrystallisirt werden können und durch Salzsäure Essigsäure abspalten. Bringt man 10 g salzs. Anilin mit 12 bis 14 g Isobutylalkohol im geschlossenen Rohr bei 240 bis 250° zusammen, so erhält man das salzs. Salz von *Dibutylamidobenzol*, $(C_4H_9)C_6H_4$-NHC_4H_9, vielleicht neben Isomeren. Aus dem Rohproduct scheidet man die freie Base durch Umwandeln mittelst salpetriger Säure in die Nitrosoverbindung, Destillation der letzteren mit Wasserdämpfen und Reduction mit Zinn und Salzsäure ab. Die Base siedet nicht constant (zwischen 250 und 270°), ist also offenbar ein Gemisch von Isomeren. Das *Acetylderivat* desselben ist eine bei 73 bis 74° schmelzende und über 300° siedende, aus Petroleumäther leicht umzukrystallisirende Verbindung. — Behandelt man das Monoamidobutylbenzol als salzs. oder schwefels. Salz mit Natriumnitrit und kocht danach mit Wasser, so erhält man *Butylphenol*, $(C_4H_9)C_6H_4OH$ (1), das aus Wasser in langen atlasglänzenden Nadeln anschiefst, die unzersetzt sublimirt und destillirt werden können. Sie schmelzen bei 99° und sieden bei 231°. Hieraus gewinnt man mittelst rauchender Salpetersäure in Eisessig das *Dinitrobutylphenol*, $C_6H_2(C_4H_9)(OH)(NO_2)_2$, einen in gelben langen, bei 93° schmelzenden Nadeln aus Alkohol anschiefsenden Körper. — Erhitzt man das Kaliumsalz des Butylphenols mit Jodmethyl vier Stunden hindurch auf 130 bis 140° und destillirt danach das Rohproduct mit Wasserdampf, so gewinnt man *Methylbutylphenol (Butylanisol)*, $(C_4H_9)C_6H_4$-OCH_3, als farbloses, stark lichtbrechendes, bei 215,5° siedendes Oel vom spec. Gewicht 0,9368 bei 27°. — *Benzoylbutylphenol*, $(C_4H_9)C_6H_4$-$O(COC_6H_5)$, entsteht mittelst Benzoylchlorid aus dem Butylphenol beim Erwärmen; es schmilzt bei 83°, siedet bei 335° und bildet im Uebrigen grofse weifse Blätter. *Acetylbutylphenol*, $(C_4H_9)C_6H_4$-$O(COCH_3)$,

(1) Vgl. Liebmann, diesen JB.: Phenole.

destillirt beim Erhitzen von (gleichen Mol.) Chloracetyl und Butylphenol; es ist farblos, siedet bei 245° und zeigt das spec. Gewicht 0,999 bei 24°. — Durch Phosphorpentoxyd (15 g auf 10 g des Phenols) spaltet sich das *Butylphenol* bei 280 bis 300° in Phenol und Isobutylenbromür.

O. Döbner und G. Weifs (1) untersuchten das von Ersterem (2) erhaltene *Benzoanilin* genauer. Das *schwefels. Salz* desselben, $(C_{13}H_{11}ON)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt aus vielem heifsem Wasser in langen Nadeln; das *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{11}ON . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet gelbe, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln. Bringt man die Base (1 Mol.) mit Jodmethyl (3 Mol.) in methylalkoholischer Lösung einige Stunden hindurch bei 100° zusammen, so bildet sich das *Jodmethylat* des *Benzodimethylanilins*, C_6H_5-CO-$C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3J$, das aus heifsem Wasser in grofsen atlasglänzenden Tafeln anschiefst, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 181° unter momentanem Schmelzen in ihre Componenten gespalten werden. Das auf die Weise entstehende *Benzodimethylanilin* ist mit dem Benzoyldimethylanilin (3) identisch. — Mit Acetylchlorid bildet das Benzoanilin am Rückflufskühler *Acetylbenzoanilin*, C_6H_5-CO $C_6H_4NH(COCH_3)$, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 153°, die in Wasser nicht, hingegen in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind und durch Alkalien zersetzt werden. — *Benzoylbenzoanilin* entsteht mittelst Benzoylchlorid der vorigen Verbindung analog; es zeigt farblose seideglänzende, bei 152° schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol leicht löslich sind. — *Benzophenylisonitril*, C_6H_5-CO $C_6H_4(CN)$, erhält man synthetisch aus Benzoanilin (10 g), Chloroform (8 g) und alkoholischem Kali durch Erhitzen am Rückflufskühler. Das Rohproduct wird mittelst Aether ausgeschüttelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; der reine Körper erscheint in seideglänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, die von siedendem Wasser schwer, von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wer-

(1) Ber. 1881, 1836. — (2) JB. f. 1880, 724. — (3) JB. f. 1880, 619.

den und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Mit Mineralsäuren zersetzt sich das Isonitril leicht zu Ameisensäure und Benzoanilin. — *Benzophenylurethan*, C_6H_5-CO-$C_6H_4NH(COOC_2H_5)$, läfst sich leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther (1 Mol.) auf Benzoanilin (1 Mol.), das in wasserfreiem Aether gelöst wurde, erhalten. Aus der ätherischen Lösung wird es wie üblich abgeschieden und sodann aus Alkohol rein gewonnen. Es bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 189°, die in kaltem Wasser fast nicht, aber in anderen Mitteln löslich sind und mit Kalilauge in Benzoanilin und Aethylalkohol neben Kohlensäure zerfallen. — *Benzophenylsulfoharnstoff*, (C_6H_5-CO-$C_6H_4NH)_2$=CS, bereitet man aus Benzoanilin, das in absolutem Alkohol gelöst wurde, mit einem Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade. Die Reaction geht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff vor sich und ist erst nach mehreren Tagen vollendet. Man erhält den neuen Körper in Blättchen, die aus der Masse sich abscheiden und aus vielem heifsem Alkohol umkrystallisirt werden können, wonach sie den Schmelzpunkt von 166° besitzen. Leichter als in Alkohol, Aether und Benzol sind sie in Chloroform löslich; in Wasser lösen sie sich nicht. — Mittelst salpetriger Säure aus Kaliumnitrit kann man das Benzoanilin in schwefels. Lösung (2 Mol.) leicht in *Benzophenol*, C_6H_5-CO-C_6H_4OH (1), verwandeln. Dieses erscheint anfänglich als röthliches Oel, das nach dem Aufnehmen in heifsem Eisessig aus dieser Lösung durch Wasser in Krystallen ausgefällt wird. Nach dem auf diese Art bewirkten Umkrystallisiren erhält man es sodann rein vom Schmelzpunkt 134°. — Wird 1 Thl. *Benzoanilin* mit 4 bis 5 Thl. gepulverten Chlorzinks innig gemischt und das Ganze auf dem Sandbade so lange geschmolzen als noch Wasser entweicht, so entsteht ein nitrilartiges Product der Formel $C_{13}H_9N$. Dasselbe kann dem Rohproduct durch Aether entzogen, in ätherischer Lösung durch Salzsäure von unverändertem Benzoanilin befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es bildet Blättchen, schmilzt

(1) Benzoylphenol, JB. f. 1876, 458; f. 1877, 583.

bei 118°, ist in kaltem Wasser nicht, in heißem schwer, in anderen Mitteln leicht löslich und destillirt unzersetzt. Vielleicht besitzt es eine folgender Formel entsprechende *Constitution* : C_6H_5-(-C=N-)=C_6H_4.

Schimper (1) fand, daſs das von Hepp (2) dargestellte *Benzoylmethylanilin* monoklin krystallisirt. Es zeigt kleine farblose, tafelförmig nach (100)∞P∞ ausgebildete Krystalle, welche außerdem die Formen haben : (001)0P und (010)∞P∞; an einem Krystall trat auch auf : ($\bar{1}$01) + P∞. Winkel : (100) : (001) = 60°20', (001) : ($\bar{1}$01) = 19°6'. Die Spaltbarkeit ist nach (010) vollkommen; die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie fast senkrecht zu (001); Axenwinkel klein.

S. Ruhemann (3) untersuchte einige Derivate des *m-Phenylendiamins* und *o-p-Toluylendiamins*. — *Dibenzoyl-m-Phenylendiamin*, C_6H_4(-NH-CO-C_6H_5)$_2$, entsteht durch Einwirkung von salzs. *m-Phenylendiamin* auf Benzoylchlorid in der Wärme; es krystallisirt aus Eisessig in weiſsen verfilzten, bei 240° schmelzenden Nadeln. Wird dieser Körper in essigs. Lösung in rauchende Salpetersäure eingetragen, so bildet sich *Mononitrodibenzoyl-m-Phenylendiamin*, (NO_2)-C_6H_3=(-NH-CO-C_6H_5)$_2$, das aus Eisessig in gelben, zu Rosetten vereinigten, bei 222° schmelzenden Nadeln erscheint. Zinn und Salzsäure führen die essigs. Lösung desselben in eine Anhydrobase *Benzoylbenzenyltriamidobenzol*, C_6H_3≡[-NH-CO-C_6H_5, -NH-C(C_6H_5)=N-] über, welche durch Wasser aus der rohen Masse zu fällen und aus Alkohol (als *salzs. Salz*) in weiſsen Nadeln zu erhalten ist. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in weiſsen wasserhaltigen Blättchen, beginnt bei 125° zu schmelzen und ist erst völlig bei 214° flüssig. — *β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamin*, C_6H_4(-NH-$C_{10}H_7$)$_2$, bildet sich bei der Einwirkung von β-Naphtol im Rohr auf m-Phenylendiamin und zwar in einer Temperatur von 200°. Man erhitzt 5 bis 6 Stunden hindurch, zieht das Rohproduct

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 309. — (2) JB. f. 1877, 465. — (3) Ber. 1881, 2651.

mit Natronlauge und sodann verdünnter Salzsäure aus und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Das neue Derivat zeigt violett gefärbte verfilzte Nadeln, schmilzt bei 126° und löst sich auch in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Wird m-Phenylendiamin als salzs. Salz mit rauchender Schwefelsäure auf 170° erhitzt, so geht es in *m-Phenylendiaminsulfosäure* (1) über, deren *Baryumsalz* in langen durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln erscheint. Versetzt man das Kaliumsalz dieser Säure mit Kaliumnitrit, Anilinnitrat und etwas Säure, so entsteht eine *Chrysoïdinsulfosäure*, $C_6H_5N=N-C_6H_2\equiv[(NH_2)_2, HSO_3]$, welche mit der bekannten (2) *isomer* ist. Die neue Säure scheidet sich aus Alkohol in rothen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die unter dem Mikroskop violetten Reflex zeigen und sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe lösen; das *Baryumsalz* stellt gelbrothe, das *Natriumsalz* goldglänzende Nadeln vor. Die daraus durch Reduction gewonnene salzs. Amidoverbindung liefert mit Kali destillirt reichliche Mengen von Anilin. — *o-p-Toluylendiamin* (Schmelzp. 99°) liefert durch Erwärmen mit Benzoylchlorid *Dibenzoyltoluylendiamin*, $(CH_3)C_6H_3=[-NH-CO-C_6H_5-]_2$, ein aus Eisessig in weifsen, bei 224° schmelzenden Täfelchen krystallisirender Körper. Durch Nitration in der oben angegebenen Weise entstand daraus *Mononitrodibenzoyltoluylendiamin*, $[(NO_2), (CH_3)]=C_6H_2=[-NH-CO-C_6H_5]_2$, citronengelbe, aus Eisessig zu krystallisirende Nadeln vom Schmelzpunkt 245°. Dieselben spalten mit kochendem alkoholischem Kali Benzoyl ab, indem sie in *Mononitrotoluylendiamin* vom Schmelzp. 154° übergehen (3). Reducirt man die Benzoylverbindung mit Zinn und Essigsäure, so fällt Wasser aus dem Product einen weifsen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure das *salzs. Salz* des *Benzoylbenzenyltriamidotoluols* darstellte: $(CH_3)-C_6H_2\equiv[-NH-CO-C_6H_5, -NH-C(C_6H_5)=N-] . HCl$. Die freie Base fällt aus Alkohol in weifsen, krystallwasserhaltigen Nadeln $C_{21}H_{17}N_3O . H_2O$, die zwischen 195 und 218°

(1) m-Diamidobenzolsulfosäure, JB. f. 1880, 908. — (2) JB. f. 1876, 490. — (3) Tiemann, JB. f. 1870, 766.

schmelzen. — Das oben beschriebene Mononitrotoluylendiamin liefs sich leicht durch Eintragen in ein warmes Gemenge von Zinn und Salzsäure in *Triamidotoluol* überführen, dessen *salzs. Salz*, $C_6H_2[CH_3(NH_2)_3] . 3 HCl$, aus der von Zinn befreiten, in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre eingeengten Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas sich abschied. Das Salz ist ziemlich beständig nur in trockener Luft, in feuchter färbt es sich bald roth und wird es durch Platinchlorid in eine braune schleimige Masse verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure bildet damit beim Erwärmen das *schwefels. Salz*, $2 C_6H_2[CH_3(NH_2)_3] . 3 H_2SO_4$, das auf Zusatz von Alkohol aus der blau gewordenen Flüssigkeit in weifsen Massen sich abscheidet. Aus diesen Salzen konnte die freie Base bis jetzt nicht erhalten werden wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit, wodurch sich aus ihr leicht ein Harz bildet. — *Monobromtoluylendiamin*, $BrC_6H_2{\equiv}[CH_3(NH_2)_2]$, kann man aus dem oben abgehandelten Dibenzoyltoluylendiamin gewinnen. Man fällt das durch Brom zunächst erhaltene *Monobromdibenzoyltoluylendiamin*, $BrC_6H_2{\equiv}[CH_3(\text{-}NHCOC_6H_5)_2]$, mit Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt erscheint dieses Benzoylderivat in weifsen, bei 214° schmelzenden Nadeln, die sich auch in Essigsäure und Schwefelkohlenstoff lösen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali während 4 bis 5 Stunden bei 100° spaltet dasselbe die Benzoylgruppen ab und geht in das freie Bromtoluylendiamin über, das mittelst Krystallisation aus Alkohol in schwach gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 104° gewonnen wird. Diese lösen sich auch in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Vienne und Steiner (1) theilen mit, dafs Sie sich vergeblich bemüht haben, nach der Methode von Widman (2) *m-Toluidin* zu erhalten. Bei der Reduction des *m-Mononitrobenzalchlorids* (2) sowohl mittelst Zink, als Zinn und Salzsäure sowie Natriumamalgam oder auch des Stromes entstand ein harzartiger Körper der Formel $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$. O. Widman (3) bemerkt dazu, dafs bei der Reduction anfangs eine bestimmte

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 428. — (2) JB. f. 1880, 542. — (3) Bull. soc. chim. [2] **36**, 216.

Temperatur (10 bis höchstens 12°) eingehalten werden müsse, bis alles Chlorid in Lösung gegangen sei und bezieht Er sich im Uebrigen auf das schon früher (1) Erwähnte.

E. Wroblewsky (2) hat die bereits früher (3) besprochenen Untersuchungen über *isomere Xylidine* in einer gröſseren Abhandlung niedergelegt.

Nach G. Bender (4) entsteht *p-Monoamidostyrol* bei der Amidirung von *p-Mononitrozimmtsäure*, beziehungsweise deren Aether mit Zinn und Salzsäure, neben wenig p-Amidozimmtsäure. Letztere wird aus dem Rohproduct derart entfernt, daſs man dieses zunächst mit Natriumacetat oder Ammoniak fällt und die Fällung mit Natronlauge auszieht, wodurch die Amidosäure in Lösung geht. Der Rückstand kann nun derart ins *salzs. Salz* des Amidostyrols umgewandelt werden, daſs man in seine alkoholisch-ätherische Lösung Salzsäure leitet, wodurch es niederfällt. Das daraus gewonnene *Platindoppelsalz* zeigte die Formel $[C_6H_4(NH_2)C_2H_3 . HCl]_2 . PtCl_4 . 6 H_2O$.

A. Claus und E. Risler (5) haben eine aus *Benzidin* mit Chlor zu erhaltene *rothe Verbindung* (6) näher untersucht. Dieselbe entsteht in reichlicherer Menge durch Eintragen einer noch warmen wässerigen Auflösung von salzs. Benzidin in überschüssiges Chlorwasser und muſs in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit (zu einer schwarzen Masse) rasch abgewaschen, abgesaugt und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum in dünnen Schichten getrocknet werden. In heiſsem Alkohol sowie Aether, flüssigen Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Mitteln ist der Körper löslich, ohne indeſs sich hieraus wieder krystallinisch abzuscheiden. Er bleibt amorph; beim Erhitzen verpufft er; die Zusammensetzung ist gleich $C_{12}H_7N_2Cl_3O$. Durch Reductionsmittel entstehen daraus farblose krystallinische Verbindungen, die Oxydationsproducte sind gelblich gefärbt. — Sehr verdünntes *Brom*wasser erzeugt mit Schwefelkohlenstoff-, Chloro-

(1) JB. f. 1880, 542. — (2) Ann. Chem. **207**, 91. — (3) JB. f. 1877, 476; f. 1879, 439. — (4) Ber. 1881, 2359. — (5) Ber. 1881, 82. — (6) JB. f. 1874, 764.

orm- oder Aether-Lösungen von Benzidin eine blaue, später in dunkelgrün übergehende Färbung, mit Bromdampf einen blau gefärbten Niederschlag. Löst man 1 Thl. Benzidin in 25 Thl. Bromwasserstoffsäure und fügt Brom hinzu, so entsteht *Tetrabrombenzidin*, welches durch Sublimation zweckmäfsig gereinigt wird und sodann in feinen glänzenden farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 284 bis 286° erscheint, die in den gebräuchlichen Medien, mit Ausnahme von Wasser und Säuren, löslich sind und durch Salpetersäure unter Austritt von Brom zersetzt werden.

W. Michler und S. Pattinson (1) erhielten durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure (3 bis 4 Thl.) auf *Dimethylanilin* bei einer Temperatur von 180 bis 210° während acht Stunden *Tetramethylbenzidin*, $(CH_3)_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(CH_3)_2$. Die Reaction geht unter Entweichen von Wasser und schwefliger Säure vor sich und wird das Product zur Reinigung in Wasser gegossen, mit Natronhydrat gefällt und durch Destillation im Dampfstrom vom flüchtigen überschüssigen Dimethylanilin befreit. Der braune flockige Destillationsrückstand wird zweckmäfsig mittelst des salzs. Salzes derart gereinigt, dafs man dieses mit Alkohol abwäscht und in wässeriger Lösung mit Ammoniak zersetzt. Die neue Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 195° schmelzenden Formen; sie destillirt unzersetzt oberhalb 360° und ist in kaltem Alkohol sowie in Aether schwer löslich. Mit Eisenchlorid färbt sie sich grün. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . 2 HCl$ zeigt weifse feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln, das *bromwasserstoffs. Salz* $[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . 2 HBr$ sowie das *jodwasserstoffs. Salz* $[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 . 2 HJ$ gleicht demselben sehr. — Dieselbe Base entsteht in kleiner Menge durch Oxydation des Dimethylanilins in Schwefelsäure mittelst Bleisuperoxyd auf dem Wasserbade, sowie durch Methylirung des *Benzidins*. Letzteres wurde zu dem Ende in Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl während mehrerer Stunden auf 120° erhitzt. Aus dem Rohproduct, einer gel-

(1) Ber. 1881, 2161.

ben krystallinischen Masse, wird ein *Jodmethylat* $(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2 . CH_3J$ durch Auflösen in Salzsäure (nach Entfernen des Methylalkohols), Ausfällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 263°; durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber gehen sie in das *Chlormethylat* $(CH_3)_2NC_6H_4\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3Cl$ über, welches mit *Platinchlorid* ein gelbes Doppelsalz der Formel $(CH_3)_2NC_6H_4\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3Cl . HCl . PtCl_4$ liefert. Erhitzt man das Jodmethylat mit Natronkalk in einem Verbrennungsofen, so destillirt *Tetramethylbenzidin*. — *Dinitrotetramethylbenzidin* $(C_6H_3)_2(NO_2)_2[N(CH_3)_2]_2$ entsteht in salzs. Lösung mit Natriumnitrit statt eines Nitrosoderivats. Dasselbe bildet rothe, bei 188° schmelzende Nadeln, welche durch Zinn und Salzsäure in das Amin : *Diamidotetramethylbenzidin* $(C_6H_3)_2(NH_2)_2[N(CH_3)_2]_2$ übergehen. Dieses läfst sich am besten durch Darstellung des *salzs. Salzes* $[(C_6H_3)_2(NH_2)_2[N(CH_3)_2]_2] . 2HCl$ reinigen, das man mit Alkohol wäscht und mit Ammoniak zersetzt. Die Base erscheint in weifsen Blättchen, die bei 168° schmelzen und in heifsem Alkohol leicht löslich sind. Salzsäure und Eisenchlorid erzeugen damit eine violette Färbung. Das *Jodhydrat* $[(C_6H_3)_2(NH_2)_2[N(CH_3)_2]_2] . 2HJ$ bildet sternförmig gruppirte Nadeln, die wie das salzs. Salz in Wasser schwer löslich sind. Das *Platindoppelsalz* $[(C_6H_3)_2(NH_2)_2[N(CH_3)_2]_2] . 2HCl . PtCl_4$ ist ein hellgelbes Pulver. — *Tetraäthylbenzidin* läfst sich analog dem Methylderivat mittelst Diäthylanilin erhalten und in analoger Weise reinigen. Es repräsentirt sich in weifsen gekrümmten, bei 85° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und wie die Methylverbindung sich mit Eisenchlorid grün färben. Der gleiche Körper läfst sich durch directe Aethylirung des Benzidins (1) sowie durch Oxydation des Diäthylanilins mittelst Bleisuperoxyd erhalten. Natriumnitrit wirkt darauf unter Entstehung eines rothen, bei 88° schmelzenden Körpers ein. — *Tetramethyldiamidoditolyl*, $[CH_3, N(CH_3)_2]{=}C_6H_3\text{-}C_6H_3{=}[CH_3, N(CH_3)_2]$, entsteht unter ana-

(1) P. W. Hofmann, JB. f. 1860, 355.

gen, für Tetramethylbenzidin angegebenen Bedingungen aus imethyl-p-toluidin. Aus Alkohol krystallisirt es in weifsen adeln; es schmilzt bei 57° und bildet ein gelbes *Platindoppelalz* der Formel $(C_6H_3)_2(CH_3)_2[N(CH_3)_2]_2 . 2HCl . PtCl_4$.

W. Michler und A. Sampaio (1) liefsen auf *Dimethyl-Toluidin* in analoger Weise wie auf Dimethylanilin (siehe oben) chwefelsäure einwirken. Sie erhielten dadurch zunächst eine Sulfosäure: *Dimethyltoluidinsulfosäure* $[(CH_3), N(CH_3)_2, SO_3H]{\equiv}C_6H_3$. Diese findet sich in dem nach dem Sättigen des in Wasser verheilten Rohproductes mit Barythydrat im Filtrat, während der Niederschlag eine neue Base in geringer Menge neben überchüssigem Dimethyl-o-toluidin einschliefst. Aus dem Filtrat rhält man die Sulfosäure in bekannter Weise; sie krystallisirt us Wasser in grofsen glänzenden Prismen. Das *Baryumsalz* $[(CH_3)C_6H_3[N(CH_3)_2]SO_3]_2Ba$ bildet sternförmig gruppirte, in eifsem Wasser und starkem Alkohol leicht lösliche Blättchen; as *Calciumsalz* $[(CH_3)C_6H_3[N(CH_3)_2]SO_3]_2Ca$ kleine Warzen; as *Zinksalz* $[(CH_3)C_6H_3[N(CH_3)_2]SO_3]_2Zn$ kleine, in Wasser eicht lösliche Nadeln. — Um die erwähnte Base aus dem Nieerschlage zu erhalten, wird dieser mit Salzsäure ausgekocht, as Filtrat mit Ammoniak versetzt und das Ganze sodann mit überhitzten Wasserdämpfen vom beigemengten Dimethyl-o-toluidin befreit. Der Kolbenrückstand enthielt danach braune Flocken, die abfiltrirt und auf die Weise gereinigt wurden, dafs ihre salzsaure Lösung mit Thierkohle behandelt, mit Ammoniak gefällt und die Abscheidung aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Anfangs krystallisirt die Base schwierig; das zunächst aus ihrer Lösung Ausfallende ist ölig und nimmt erst nach längerem Stehen Krystallform an. Die unreinen Krystalle lassen sich durch Waschen mit wenig Alkohol reinigen und danach aus diesem leicht umkrystallisiren. Zweckmäfsiger noch geschieht die Reinigung mittelst des schwer löslichen *ferrocyanwasserstoffsalzes*, das sich nach Hinzufügung von Ferrocyankalium zur alzsauren Auflösung der Base zum gröfsten Theil abscheidet.

(1) Ber. 1881, 2167.

Aus diesem Salz kann letztere mittelst Natronlauge in Freiheit gesetzt, beziehungsweise durch mehrfache Wiederholung der Operation in weifsen Flocken erhalten werden, die durch Krystallisation aus Alkohol in langen Nadeln erscheinen. Diese schmelzen bei 190° und geben mit Eisenchlorid eine grüne Färbung; sie haben die Zusammensetzung eines *Tetramethyldiamidoditolyls*, $[CH_3, (CH_3)_2N]=C_6H_3-C_6H_3=[CH_3, N(CH_3)_2]$. Ein *isomerer* Körper entsteht durch Oxydation des *Dimethyl-o-toluidins* mit Braunstein, nach der Vertheilung in verdünnter Schwefelsäure (zu einem Brei); aus dem Rohproduct kann er mittelst des jodwasserstoffs. Salzes abgeschieden (nach dem Entfernen des Dimethyltoluidins mit Wasserdampf) beziehungsweise gereinigt werden. Auch durch directe Methylirung des *o-Diamidoditolyls* gewinnt man dieses *isomere Tetramethyldiamidoditolyl* folgender Methode gemäfs. 5 g Diamidoditolyl werden mit 8 g conc. Salzsäure und 10 g Methylalkohol 4 Stunden hindurch zunächst auf 180° und danach langsam auf 200° im Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des letzteren entweicht Methyloxyd. Das Rohproduct mufs anfangs mit Thierkohle entfärbt werden und schlägt man die Base daraus sodann mit Ammoniak nieder. Man reinigt sie wie oben mittelst des Jodhydrats. Sie krystallisirt in weifsen, bei 80° schmelzenden Blättchen. Die *Chlorwasserstoffverbindung* $[(CH_3)C_6H_3N(CH_3)_2]_2 . 2 HCl$ erscheint in weifsen Nadeln, welche mit *Platin*chlorid ein *Doppelsalz* in gelben feinen Krystallen der Formel $[(CH_3)C_6H_3N(CH_3)_2]_2 . 2 HCl . PtCl_4$ abscheiden. — Auch *Monobromdimethyl-o-toluidin* wurde in seinem Verhalten gegen conc. Schwefelsäure untersucht; dargestellt wird es aus Dimethyl-o-toluidin in Eisessig mittelst Brom und durch Destillation gereinigt. Es bildet ein farbloses, zwischen 244 und 245° siedendes Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Alkohol, Aether sowie Eisessig und schwerer als Wasser ist. Die gleiche Verbindung läfst sich auch aus *Monobrom-o-toluidin* (5 g) durch Erhitzen während 4 Stunden mit Methylalkohol (10 g) und Salzsäure (8 g) auf 180 bis 200° erhalten. Das Reactionsproduct fällt man mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Mit Schwefelsäure auf 200 bis 210° erhitzt, geht dieses *Monobrom-*

imethyl-o-toluidin unter Entbindung von Wasser und schwefiger Säure in eine bis jetzt nicht näher charakterisirte Base über, die aus dem ferrocyanwasserstoffs. Salz gereinigt weiſse, bei 217° schmelzende Nadeln bildet (wahrscheinlich *Dibromtetramethyldiamidoditolyl*); durch Oxydation mit Braunstein entsteht aus ersterem das isomere Tetramethyldiamidoditolyl vom Schmelzpunkt 80°.

G. Schultz (1) hat die in Gemeinschaft mit anderen Forschern zum gröſsten Theil (2) bereits veröffentlichten Untersuchungen über *Diphenylbasen* und Verwandtes ausführlicher mitgetheilt. Folgendes ist nachzutragen. *Dijoddiphenyl* wird durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Tetraazodiphenyl (3) erhalten. Der Körper bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 202°, die in heiſsem Eisessig leicht löslich sind. Durch Chromsäure in letzterem entsteht daraus *p-Monojodbenzoësäure* (4), ein in weiſsen Flocken aus dem vom Eisessig (durch Aldestilliren) befreiten Rohproduct sich abscheidender Körper. Aus Aethyl- wie Methylalkohol krystallisirt er leicht in kleinen Krystallen, die bei 256° schmelzen. Der *Methyläther* dieser Säure $C_6H_4J_{[4]}(COOCH_3)_{[1]}$ bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 114°; der *Aethyläther* ist ein angenehm obstartig riechendes Oel, das bei 0° noch nicht erstarrt.

Derselbe berichtete in Gemeinschaft mit H. Schmidt und H. Straſser (5) Ausführlicheres über *Diphenylin* (*β-Diamidodiphenyl*) (6), dem Er seiner Bildungsweise und seinem Verhalten nach die Formel $(NH_2)_{[4]}$-C_6H_4-$C_6H_{4[1]}(NH_2)_{[2]}$ zuschreibt. Es ist mit *δ-Diamidodiphenyl* identisch. Es bildet sich auch aus *Dinitro-p-diphenylcarbonsäure* $(NO_2)_{[4]}$-C_6H_4-$C_6H_3(NO_2)_{[2]}(COOH)_{[4]}$. Um diese zu gewinnen, wird *p-Diphenylmonocarbonsäure* (7) mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure erwärmt und danach etwa 12 Stunden damit hingestellt, innerhalb welchen das Nitro-

(1) Ann. Chem. **207**, 311. — (2) JB. f. 1878, 403, 475; f. 1879, 443, 462, 535; f. 1880, 457. — (3) JB. f. 1864, 435. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 452. — (5) Ber. 1881, 612; Ann. Chem. **207**, 348; **210**, 191. — (6) JB. f. 1876, 416; f. 1878, 475; f. 1879, 537. — (7) JB. f. 1874, 664.

product sich abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt letzteres in kleinen, bei 252° schmelzenden Nadeln, die in Aether und Eisessig leicht löslich sind und am besten aus Chloroform krystallisiren. Das *Baryumsalz* dieser Säure ist schwer löslich; es scheidet sich aus Wasser in kleinen Nadeln ab. Der *Methyläther* $(NO_2)C_6H_4$-$C_6H_3(NO_2)COOCH_3$ bildet lange flache Nadeln vom Schmelzpunkt 156°. Reducirt man diese Dinitro-p-diphenylcarbonsäure (15 g) mit Zinnchlorür (59 g) in salzs. Lösung durch Kochen am Rückflufskühler, so erhält man eine *Amidosäure*, die sehr leicht löslich ist und deren Chlorhydrat mit Kalk destillirt *Diphenylin* giebt. Die Identität dieses Products mit der bereits auf anderem Wege dargestellten wurde aufser an anderen physikalischen Eigenschaften auch durch die von Fock untersuchte Krystallform des daraus bereiteten Diphenols erkannt, wonach dieses mit *δ-Diphenol* sich identisch erwies. *Isomer* mit dem Diphenylin sowohl als *Benzidin* ist eine Base, die mittelst des bei 164° schmelzenden *p-Dibromdiphenyls* (1) sich bildet und zwar derart, dafs man dieses mit conc. Salpetersäure in ein *Dinitroderivat*, letzteres durch Zinn und Salzsäure in ein *p-Dibromdiamidodiphenyl* verwandelt und hieraus mittelst Natriumamalgam das Brom fortschafft. Auf die Weise erhält man die neue Base als ein über 360° siedendes Oel, das in alkoholischer Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt, mit Platinchlorid in salzs. Lösung keinen Niederschlag giebt und mit Chlorkalklösung ein rothes Präcipitat abscheidet. — Anschliefsend hieran ist zu erwähnen, dafs das von Lincke (2) dargestellte Diphenol mit dem *δ-Diphenol* (3) identisch ist. — Dafs das *Isonitrodiphenyl* wirklich als *o-Mononitrodiphenyl* (4) zu betrachten sei, stellten Sie auf die Weise fest, dafs Sie dasselbe mittelst des Amidoderivats (4) in *Isobromdiphenyl* verwandelten, das mittelst Chromsäure in Eisessig o-Brombenzoësäure gab. Letzteres ist mithin *o-Monobromdiphenyl* C_6H_5-$C_6H_{4[1]}Br_{[2]}$. Durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt siedet es zwischen 296

(1) JB. f. 1874, 405. — (2) JB. f. 1873, 438. — (3) JB. f. 1879, 537. — (4) JB. f. 1875, 397, 684.

id 298° und erstarrt nicht bei —20°. — Wird *Isoamidonitrodi-enyl* (1) mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht ein bei 18° schmelzender, in gelben Nadeln krystallisirender Körper : *onitrooxydiphenyl* $OH_{[4]}C_6H_4\text{-}C_6H_{4[1]}NO_{2[2]}$.

G. Schultz (2) hat die bis jetzt bekannten *Diphenylderivate* züglich ihrer Schmelz- und Siedepunkte sowie ihrer Constitution übersichtlich zusammengestellt.

A. Claus (3) empfiehlt zur Darstellung von *Monoacetyl-iphenylamin* (4) gleichen Molekülen entsprechende Gewichtseile Essigsäureanhydrid und *Diphenylamin* miteinander in eaction zu bringen. Man erhält aus Alkohol farblose, bei 103° hmelzende, keilförmige Krystalle (nach den Angaben von :erz und Weith (4) schmilzt der Körper bei 99,5°), die unrsetzt sublimiren und sich aus kochendem Wasser in Blättchen scheiden. Phosphorpentachlorid wirkt zwar auf den Körper n, aber nicht unter Bildung eines Dichlorids, sondern chlor-ltiger Gemische neben einer *phosphorhaltigen Substanz*, die ich dem Ausschütteln des Rohproducts mit Chloroform oder ether in der wässerigen Mutterlauge verblieb. Dieselbe hat mähernd die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N\text{-}C_2H_3Cl(PH_2O_3).2\,H_2O$, ystallisirt nach Untersuchungen von F. Klocke theils in ombischen Prismen, theils in Tafeln und bildet sich in reich-herer Menge durch Anwendung eines Ueberschusses (2 Mol.) on Phosphorpentachlorid. — *Benzoyldiphenylamin* (5) giebt im egensatz zu Acetyldiphenylamin mit Phosphorpentachlorid im eberschufs bei 140° *Dichlorbenzenyldiphenylamin* $(C_6H_5)_2{=}N\text{-}C Cl_2, C_6H_5)$, welches aus dem Rohproduct durch Chloroform sgeschüttelt und mittelst Alkohol umkrystallisirt werden kann. s bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, die durch atronlauge selbst beim Erwärmen nicht verändert werden. rhitzt man ein Gemenge von 2 Mol. Acetyldiphenylamin und enig mehr als 1 Mol. entsprechende Menge Phosphorpenta-hlorid auf dem Wasserbade vorsichtig bis zum Schmelzen, so

(1) JB. f. 1874, 764. — (2) Ann. Chem. **207**, 361; **210**, 195. —) Ber. 1881, 2365. — (4) JB. f. 1873, 704. — (5) JB. f. 1864, 428.

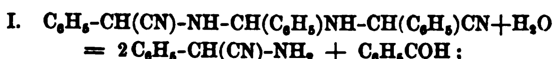
erhält man ein chlorfreies Product der Formel $C_{28}H_{30}N_4O$. Dasselbe wird der Reactionsmasse durch Chloroform entzogen und durch Hinstellen des anfangs erhaltenen Oels mit alkoholischem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäſse während mehrerer Stunden in sternförmig gruppirten Nadeln gewonnen, welche aus der nach dem Zusatz von Ammoniak dunkelroth gewordenen Lösung ausfallen. Hiernach scheint der Körper erst durch letzteres zu entstehen. Derselbe schmilzt bei 186°, ist in Aether wenig löslich und fällt aus seiner Lösung in Alkohol, welcher ihn beim Erwärmen leicht aufnimmt, durch Wasser unverändert aus. Beim Erhitzen zerlegt er sich unter Bildung von *Diphenylamin;* vielleicht besitzt er die *Constitutionsformel* : $CH_3[-\dot{C}(NH_2)-N(C_6H_5)_2]-O-[-\dot{C}(NH_2)-N(C_6H_5)_2]-CH_3$. Versetzt man diese Substanz in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Säuren, so spaltet sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniak, das als Salz ausfällt, und eine neue Verbindung, die aus der Lösung durch Versetzen mit Wasser in kleinen glänzenden, bei 85° schmelzenden Nadeln sich absetzt. Dieselbe besitzt die Formel $C_{28}H_{28}N_2O_3$ und ist vielleicht nach folgendem Schema *constituirt:* $CH_3[-\dot{C}(OH)-N(C_6H_5)_2]-O-[-\dot{C}(OH)-N(C_6H_5)_2]-CH_3$. — Gegen Bemerkungen, die mit den vorstehenden Resultaten in sehr geringem Zusammenhang stehen und gegen Wallach gerichtet sind, wendet sich Letzterer (1) in einer längeren Polemik.

E. Sellmann (2) erhielt durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf *Formanilid* unter Gasentbindung *Methenyldiphenylamin* (3). Man operirt anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade. Nach der Einwirkung löst man das Rohproduct in verdünntem Alkohol und setzt dann sogleich Natronlauge hinzu, wodurch das Amin ausfällt, welches aus Petroleumäther umkrystallisirt werden kann. Der Schmelzpunkt wurde bei 137° gefunden.

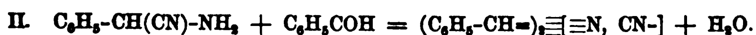
J. Plöchl (4) studirte die Einwirkung von Blausäure auf *Hydrobenzamid* (5) genauer. Läſst man zu einer ätherischen

(1) Ber. 1881, 2611. — (2) Ber. 1881, 2512. — (3) Methenyldiphenyldiamin, JB. f. 1876, 712. — (4) Ber. 1881, 1139. — (5) JB. f. 1880, 856.

Lösung von diesem nur soviel Blausäure fliefsen, als zur Bindung einer einzigen Gruppe CN erforderlich ist, so entsteht ein Nitril, das mittelst Einleiten von Salzsäuregas in die Masse auszufällen ist. Digerirt man dieses Präcipitat mit rauchender Salzsäure, verdünnt mit Wasser und kocht damit eine kurze Zeit, so scheidet sich das *salsz. Salz* eines *Amidosäureanhydrids* in seideglänzenden zugespitzten Nadeln aus, die sowohl in heifsem Wasser als auch Alkohol löslich sind. Sie besitzen die Constitutionsformel $C_6H_5[-CH(NH_2)-]-N=[-CO-CH-]C_6H_5.HCl$, oder auch $C_6H_5[-CH(NH-)]=[-CO-CH(NH-)]C_6H_5.HCl$. Bei 100° verlieren sie allmählich die Salzsäure; aus der Lösung des salzs. Salzes scheidet Ammoniak die dem Anhydrid entsprechende *Säure* ab. Diese schmilzt bei ungefähr 120° und ist unbeständig; sie verliert schon über Schwefelsäure zum Theil, vollständig bei 100° ein Mol. Wasser, um in das Anhydrid überzugehen; aus Alkohol krystallisirt sie in zu Warzen vereinigten Nadeln, die in Wasser kaum löslich sind. Das *Anhydrid* schmilzt bei 164° und sublimirt bei weiterem Erhitzen unzersetzt. — Setzt man zu der ätherischen Lösung des von Plöchl (1) erhaltenen Diimidodinitrils schwach angesäuertes Wasser, so fallen allmählich (nach einem Tage circa) feine Kryställchen aus, welche das von Laurent und Gerhardt (2) erhaltene *Benzoylazotid* beziehungsweise das von Reinecke und Beilstein (3) dargestellte *Hydrocyanbenzid* repräsentiren; in der ätherischen Mutterlauge findet sich sodann noch neben unverändertem Dinitril ein Amidonitril. In Folge dessen scheint die Bildung des Benzoylazotids nach folgenden zwei Gleichungen zu verlaufen :



I. $C_6H_5-CH(CN)-NH-CH(C_6H_5)NH-CH(C_6H_5)CN + H_2O$
$= 2\,C_6H_5-CH(CN)-NH_2 + C_6H_5COH$;



II. $C_6H_5-CH(CN)-NH_2 + C_6H_5COH = (C_6H_5-CH=)_2\equiv[\equiv N, CN-] + H_2O$.

Ist die zweite Gleichung richtig, so kommt mithin dem *Benzoylazotid* die Constitution $(C_6H_5-CH=)_2\equiv[\equiv N, CN-]$ zu und mufs

(1) JB. f. 1880, 856. — (2) Ann. Chem. Pharm. [illegible], 265. — (3) JB. f. 1865, 339.

dieses durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure gespalten werden können. Diefs geschieht in der That. Auch läfst sich synthetisch das Benzoylazotid aus dem der *Phenylamidöossigsäure* entsprechenden *Nitril* C_6H_5-CH(CN)NH_2 (1) und Benzaldehyd erhalten; ersteres scheint nicht mehr Blausäure binden zu können.

J. A. Pabst (2) hat einen Aufsatz über *Rosaniline* geschrieben, welcher indefs nichts wesentlich Neues bringt (3).

C. Cosiner (4) beschreibt Derivate von *β-Naphtylamin* (5). *Formo-β-naphtalid* wird durch Digestion des Amins mit Ameisensäureäther in concentrirter alkoholischer Lösung gewonnen, in kleinen, bei 120° schmelzenden, an der Luft roth werdenden Blättchen, die schwierig in heifsem Wasser, in übrigen Mitteln leicht löslich sind. — *Benzoyl-β-naphtalid* entsteht aus geschmolzenem β-Naphtylamin und Benzoylchlorid; aus Alkohol krystallisirt es in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 143°. — *Monobromacet-β-naphtalid* bildet sich aus Brom und *Acet-β-naphtalid* in Eisessig und letzteres aus dem Amin mit diesem; ersteres erscheint in kleinen, zwischen 134 und 135° schmelzenden Nadeln. Erhitzt man es mit concentrirter Kalilauge längere Zeit hindurch, so geht es in *Monobrom-β-naphtylamin* über, eine mit Wasserdampf destillirbare und aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol umzukrystallisirende Substanz. Dieselbe zeigt Nadeln vom Schmelzpunkt 63° und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. — *β-Naphtylacetnaphtalid* $C_{10}H_7$(NH)CH_2-CO(NH)$C_{10}H_7$ stellt man durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von Monochloressigsäure (1 Mol.) und β-Naphtylamin (3 Mol.) dar. Die Schmelze wird mit sehr verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch man den neuen Körper in Form hellgelber glänzender Blättchen erhält. Er schmilzt bei 170°. — *β-Naphtylurethan* CO=[-NH($C_{10}H_7$), O(C_2H_5)-]

(1) Tiemann, JB. f. 1880, 835. — (2) Monit. scientif. [3] **11**, 446. — (3) Vgl. namentlich : JB. f. 1876, 701 f., 718 f.; f. 1877, 487; f. 1878, 478 ff., 480, 482; f. 1879, 450; f. 1880, 565 f. — (4) Ber. 1881, 58. — (5) JB. f. 1880, 688.

gewinnt man durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf trockenes β-Naphtylamin, letzteres in ätherischer Lösung. Man filtrirt von abgeschiedenem salzs. β-Naphtylamin ab, verdunstet die ätherische Flüssigkeit, löst den Rückstand in heifsem Alkohol und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; das Urethan setzt sich danach in weifsen biegsamen, bei 73° schmelzenden Nadeln ab. Durch Kalilauge oder Ammoniak wird es bei 180° in Kohlensäure, Alkohol und β-Naphtylamin gespalten.— *Mono-β-naphtylsulfoharnstoff*, $CS=[-NH(C_{10}H_7),NH_2-]$ entsteht durch längeres Erhitzen von sulfocyanwasserstoffs. Naphtylamin auf 100°; er stellt sich in Form von beinahe weifsen, rhombischen Blättchen dar, die bei 180° schmelzen und von warmer verdünnter Salzsäure nicht verändert werden. — *Di-β-naphtylsulfoharnstoff* $CS=[NH(C_{10}H_7)]_2$ scheidet sich beim Erhitzen am Rückflufskühler von β-Naphtylamin mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von wenig alkoholischem Kali allmählich ab. Er krystallisirt in weifsen, bei 193° schmelzenden, in Alkohol und anderen Mitteln schwer läslichen Blättchen. — *β-Naphtylsenföl* $CS=N(C_{10}H_7)$ läfst sich aus der vorigen Verbindung durch Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid gewinnen; aus Alkohol setzt es sich in gelblichweifsen, concentrisch gruppirten Nadeln ab; es schmilzt bei 62 bis 63° und ist in heifsem Alkohol sowie Aether leicht löslich. — *β-Naphtylsulfurethan* $(SH)C\equiv[=N(C_{10}H_7), (C_2H_5)O-]$ kann man aus dem Senföl durch absoluten Alkohol bei 130° erhalten und zwar in Prismen, rhombischen Blättchen oder concentrisch gruppirten Nadeln von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 96 bis 97°. Es löst sich in Kali- und Barytlösung und wird aus dieser wieder durch Säuren unverändert ausgefällt; mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weifsen käsigen Niederschlag der Formel $C_{13}H_{12}AgONS$. — *Mono β-naphtylharnstoff* $CO=[-NH(C_{10}H_7), NH_2-]$ bereitet man durch Erhitzen von Harnstoff mit *salzs. β-Naphtylamin* während einiger Stunden auf 150°. Das Rohproduct kann aus Wasser oder Alkohol gereinigt werden (unter Zusatz von Thierkohle); der reine Körper zeigt weifse

verfilzte Nadeln, die bei ungefähr 287° schmelzen und in kaltem Wasser unlöslich sind.

P. Jacobson (1) beschreibt einige Abkömmlinge des *β-Naphtylamins.* Letzteres wurde behufs der Reactionen nach der Methode von Cosiner (2) dargestellt und gereinigt; das *salpeters. Salz* desselben zeigt farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen. — *β-Monojodnaphtalin* $C_{10}H_7J$ entsteht leicht mittelst der entsprechenden schwefels. Diazoverbindung und Jodwasserstoffsäure und zwar derart, dafs man schwefels. β-Naphtylamin mit Wasser und der äquivalenten Menge Schwefelsäure zu einem Brei anrührt und allmählich eine Lösung von 1 Aeq. Kaliumnitrit hinzubringt. Sodann versetzt man nach und nach mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht (auf 1 g Sulfat 2 g Säure) und erwärmt, nachdem die anfänglich stürmische Gasentbindung aufgehört hat. Das rohe, als Oel abgeschiedene Jodür wird nach dem Erstarren in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt, sowie danach mit Wasserdampf destillirt, wodurch man es in Gestalt eines weifsen Pulvers oder farbloser, bei 54,5° schmelzender Blättchen erhält. In Aether, Alkohol und Eisessig sind diese leicht löslich. Es gelang nicht, aus dem β-Jodnaphtalin höhere Homologe mittelst Natrium darzustellen; selbst nach zwölfstündigem Kochen wurde eine Einwirkung weder von Jodäthyl noch -methyl, noch -amyl im gewünschten Sinne beobachtet. — *Mononitro-β-acetnaphtalid* $(NO_2)C_{10}H_6NH(C_2H_3O)$ bereitet man auf die Weise, dafs man 3 Thl. β-Acetnaphtalid mit 4 Thl. Eisessig zu einem Brei anrührt und 1,5 Thl. rauchende abgeblasene (?) Salpetersäure tropfenweise hinzubringt. Aus der entstehenden Flüssigkeit setzen sich bei Wintertemperatur nach ein bis zwei Tagen Krystallkrusten ab, welche aus Alkohol gereinigt in gelbe Nadeln übergehen, die in heifsem Wasser etwas löslich sind und bei 123,5° schmelzen. Kocht man dieselben mit Natronlauge, so spaltet sich nicht nur die Acetylgruppe ab,

(1) Ber. 1881, 803. — (2) Dieser JB. S. 476; nach der JB. f. 1880, 688 angegebenen Bildungsweise.

sondern es wird die ganze Gruppe $N(C_2H_3O)$ durch OH ersetzt (1) und man erhält ein *Mononitro-β-naphtol* (NO_2)-$C_{10}H_6OH$, welches entgegengesetzt den Angaben von Stenhouse und Groves (2) bei 103° schmolz und Nadeln darstellte (Stenhouse und Groves fanden Blättchen vom Schmelzpunkt 96°). Das entsprechende *Monoamido-β-naphtol* wurde selbst nicht dargestellt, hingegen das *salzs. Salz* desselben, (NH_2)-$C_{10}H_6$-OH . HCl, das weiſse Nadeln zeigt und bei Behandlung seiner schwefels. Lösung mit Kaliumdichromat bräunlichgelbe Nadeln eines Chinons (neues Naphtochinon ?) gab, die bei 140° noch nicht geschmolzen waren (3).

J. Streiff (4) hat Seine (5) Untersuchungen über α- und *β-Naphtylphenylamin* ausführlicher veröffentlicht. Nachzutragen ist nur die Darstellung einiger Verbindungen des β-Naphtylphenylamins. *β-Acetylnaphtylphenylamin* $C_{16}H_{12}N(C_2H_3O)$ bereitet man mittelst Essigsäureanhydrid bei 130° im Rohr. Es bildet farblose, bei 93° schmelzende Krystalle, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht lösen. *β-Benzoylnaphtylphenylamin* $C_{16}H_{12}N(C_6H_5CO)$ entsteht mittelst Benzoylchlorid bei 180°; es zeigt gelbliche, bei 136° schmelzende Krystalle. *β-Nitrosonaphtylphenylamin* $[C_{10}H_7, C_6H_5]$=N-NO läſst sich aus 3 g Base, aufgelöst in 10 g Benzol, durch Hinzufügen von Salpetrigsäureamyläther gewinnen, aus welcher Flüssigkeit sich der Körper nach einiger Zeit (10 Stunden) abscheidet. Man krystallisirt ihn aus Benzol um, da er in Alkohol, selbst heiſsem, wenig löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93°. *Mono-* und *Dinitro-β-naphtylphenylamin* $C_{16}H_{12}(NO_2)N$ und $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$ bilden sich gleichzeitig aus dem Amin beim Versetzen seiner Lösung in Eisessig mit Salpetersäure von 36° B. Das Diderivat fällt dabei sogleich in braunen Flocken aus, die aus Eisessig bei Gegenwart von Thierkohle zu reinigen sind; es schmilzt bei 192 bis 195°. Das Monoderivat fällt aus

(1) Vgl. Andreoni und Biedermann, JB. f. 1873, 441. — (2) JB. f. 1877, 579. — (3) Vgl. Stenhouse u. Groves, JB. f. 1877, 580 (β-Naphtochinon). — (4) Ann. Chem. **209**, 151. — (5) JB. f. 1880, 558.

31.

der Eisessiglösung durch Zusatz von Wasser; es schmilzt bei 85° nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo.

C. Böhmer (1) lieferte einige Beiträge zur Kenntniſs der *Diazophenole* (2). Das *salpeters. p-Diazophenol* wird am besten dargestellt, wenn man eine Lösung des salzs. p-Amidophenols mit starker Salpetersäure versetzt, so lange salpetrige Säure einleitet, bis beim Bewegen der Flüssigkeit kleine Krystalle die Wand des Gefäſses bedecken und schlieſslich das Ganze stark abkühlt. Es scheidet sich dann ein Brei des Diazophenolnitrats ab. Aus dem Filtrat wird durch Aether etwas salzs. Diazophenol in schneeweiſsen Nadeln ausgefällt. *Bromwasserstoffs. p-Diazophenol* wird durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von bromwasserstoffs. p-Amidophenol und Zusatz von Aether in weiſsen Krystallen erhalten. Durch eine Lösung von bromwasserstoffsäurehaltigem Platinbromid wird es in *p-Diazophenolbromid-Platinbromid*, $[C_6H_4(OH)N_2Br]_2PtBr_4$, umgewandelt, welches zarte, ziegelrothe, zu Kugelsegmenten gruppirte Nadeln, die sich durch groſse Beständigkeit auszeichnen, bildet. Letztere verwandeln sich bei längerem Liegen in der Mutterlauge unter Aufnahme von 8 Mol. Wasser in blutrothe, säulenförmige Krystalle. Diese sind unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Wasser und verpuffen beim Erhitzen ziemlich heftig. Durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron entstand kein Bromphenol. *Schwefels. p-Diazophenol* wird direct erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von salzs. p-Amidophenol mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und salpetrige Säure einleitet. Schon in der Kälte scheiden sich oft

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 449. — (2) JB. f. 1859, 463; Weselsky, JB. f. 1875, 425.

derbe helle Nadeln aus, und aus dem Filtrat kann der übrige Theil des Diazosulfats durch Aether in weifsen Nadeln gefällt werden. Es verpufft beim Erhitzen nicht, sondern verbrennt unter Aufblähen und Hinterlassung einer grünen, in Alkohol löslichen Masse. Es zeigt die sogenannte Liebermann'sche Farbenreaction (1) und löst sich leicht in sauren schwefligs. Alkalien mit der für Diazoverbindungen charakteristischen gelben Farbe. Werden die genannten Salze des Diazophenols mit Brom behandelt oder das salpeters. p-Diazophenol mit Bromwasserstoffsäure erhitzt, so entsteht *p-Diazodibromphenol*, $C_6H_2Br_2$=[-N=N-O-]. Dasselbe ist bei Lichtabschlufs ein äufserst beständiger Körper. Mit Wasser, selbst kochendem, zerlegt es sich nicht, in stark angesäuertem tritt dagegen beim Kochen theilweise Zersetzung ein, doch ohne Stickstoffentwickelung. Auf 137° erhitzt verpufft es, eine graue, voluminöse, bromhaltige Masse zurücklassend, die in Alkalien und Säuren, sowie in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus in gelben Prismen; aus Amylalkohol wird es beim Verdunsten in flachen Spiefsen erhalten. Mit starker Bromwasserstoffsäure verbindet es sich zu *bromwasserstoffs. p-Diazodibromphenol*, $C_6H_2Br_2(OH)N_2Br + H_2O$. Letzteres bildet Nadeln, die durch Wasser oder Alkohol unter Abgabe der Säure in die freie Base umgewandelt werden. Mit Platinchlorid verbindet es sich zu einem sehr beständigen *Platindoppelsalz*, $[C_6H_2Br_2(OH)N_2 . Br]_2 PtCl_4$, welches in goldgelben Blättchen krystallisirt. *Schwefels. p-Diazodibromphenol*, $C_6H_2Br_2(OH) . N_2 . HSO_4$, entsteht bei vorsichtigem Erwärmen von Diazodibromphenol mit concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt in kleinen, zarten, blafsrothen Nadeln. *o-Diazodibromphenol*, $C_6H_2Br_2$=[-N=N-O-], wird in ganz analoger Weise wie die oben beschriebene isomere p-Verbindung erhalten und bildet einen orangerothen, krystallinischen Körper, welcher gegen chemische Agentien weit empfindlicher als das

(1) JB. f. 1874, 454.

p-Diazodibromphenol ist. Es beginnt bereits unter 100° sich zu schwärzen und verpufft zwischen 127 und 128°. Es ist in kaltem Wasser löslicher als das Isomere, in warmem verharzt es. Silbernitrat giebt mit der Lösung einen grauen amorphen Niederschlag; Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen es nur in geringer Menge; von Benzol, Chloroform und Ligroïn wird der Körper reichlich aufgenommen. Saures schwefligs. Natrium löst ihn nur langsam; die gelbe Lösung giebt beim Erkalten jedoch nicht die schönen Krystalle der isomeren Verbindung (siehe unten). Alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Rauchende Salzsäure löst das Diazodibromphenol leicht und vollständig; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wird die freie Base abgeschieden. Behandelt man die letztere mit Zinn und Salzsäure, so wird sie gelöst und entfärbt. Zinkstaub und Essigsäure entfärben ebenfalls; die farblose Lösung zeigt jedoch auch gegen Fehling'sche Lösung und Sublimatlösung stark reducirende Eigenschaften (Hydrazinbildung). *Bromwasserstoffs. o-Diazodibromphenol*, $C_6H_2Br_2(OH)N_2Br + 1^1/_2H_2O$, bildet kleine, gelbe, warzenförmig gruppirte Krystalle, welche durch Wasser und verdünnte Säuren zersetzt werden. — Wird das *p-Diazodibromphenol* mit einem bei 130° siedenden Gemenge von *Amylalkohol* und *Wasser* gekocht, so entweicht Stickstoff (78 Proc. der berechneten Menge) und es bleibt ein dunkelbraunes, in Alkalien lösliches Harz zurück. Beim Kochen des *p-Diazodibromphenols* mit einer bei 120 bis 125° siedenden wässerigen Chlorcalciumlösung tritt Stickstoff auf und es entsteht ein Körper (Dibromhydrochinon?), aus welchem durch Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure ein bei 76° schmelzendes *Dibromchinon* $C_6H_2Br_2O_2$ (1) erhalten werden konnte. Dasselbe ist ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und bildet lange, feine, gelbe Nadeln. Es ist auch in Alkalien löslich und wird auf Zusatz von Säuren aus dieser Lösung (unverändert? *G. S.*) als flockiger, aus hellgelben mikroskopischen Nadeln bestehender Nieder-

(1) JB. f. 1880, 733.

ag abgeschieden. — p-Diazodibromphenol löst sich in saurem vefligs. Natrium mit gelber Farbe auf und geht in *p-diazo-omphenolsulfos. Natrium*, $C_6H_2Br_2(OH)N_2 . SO_3Na + 2H_2O$, r. Dasselbe bildet kleine, gelbe, in Wasser und heifsem ohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem ohol schwer lösliche Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es ht, zeigt jedoch die Liebermann'sche Reaction deutlicher die freie Diazoverbindung. Metalloxyde werden von ihm ıt reducirt, Fehling'sche Lösung nicht verändert. Auf ⁰ erhitzt verliert es sein Krystallwasser. *p-diazodibrom-nolsulfos. Baryt*, $[C_6H_2Br_2(OH)N_2 . SO_3]_2Ba + 5H_2O$, bildet lglänzende Schüppchen, die in Aether, Benzol und Schwefel-lenstoff unlöslich, in kaltem Wasser und Alkohol schwer ich sind. *p-Diazodibromphenolsulfos. Silber* krystallisirt in ben Nadeln. — Durch *Zinn* und *Salzsäure* wird das *p-Diazodi-nphenol* zu *p-Amidodibromphenol*, $C_6H_2Br_2(OH)(NH_2)$, redu-. Dieses ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether, ht löslich in Alkohol und schmilzt bei 178⁰. Das *salzs. Salz* stallisirt in (wahrscheinlich klinorhombischen) Tafeln. Leitet ı salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung dieses Salzes, scheiden sich nach einiger Zeit grüngelbe, bei 145⁰ schmel-de Krystalle ab, welche aus einem dritten isomeren (?) Di-dibromphenol bestehen sollen. Dieselben sind in kaltem :ohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether kaum, in kochen-a Alkohol oder Amylalkohol reichlich löslich. Durch Reduc-ı von p-Diazodibromphenol mit Zinkstaub und Eisessig eint ein Hydrazin zu entstehen. Erwärmt man schwefels. ızophenol mit Bromwasserstoffsäure, so bildet sich der in calien lösliche, ölförmige *Phenolbromphenyläther*, $C_6H_4(OH)$ C_6H_4Br.

A. Sarauw (1) hat die Einwirkung einige *Diazoamidover-dungen* gegen *Phosgen* untersucht. Das *Diazoamidobenzol* (2) ır, wie Sarauw es nennt, das *Diazobenzolanilid* liefert in nzol mit Chlorkohlenoxyd einen weifsen krystallinischen Körper,

(1) Ber. 1881, 2442. — (2) JB. f. 1862, 338.

welcher in Benzol und Ligroïn unlöslich, von Alkohol und Eisessig unter Zersetzung gelöst wird. Er wird von kaltem Wasser langsam, von warmem Wasser rasch unter starker Gasentwicklung zersetzt. Durch Auskochen des Rohproductes mit Benzol erhalten, bildet er ein grauweifses, bei 101° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Letzteres ist chlorhaltig und giebt über Schwefelsäure im Vacuum Salzsäure ab. Da es beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Phenol und Carbanilid zerfällt, so betrachtet es Sarauw als das *salzs. Salz* des symmetrischen *Diphenyldiazobenzolharnstoffs* und giebt ihm die Formel $CO=[-N(C_6H_5)-N=N(C_6H_5)]_2 + 2HCl$. Läfst man Phosgengas auf das aus p-Diazotoluolnitrat und Anilin entstehende p-Diazotoluolanilid oder das mit demselben identische (1), aus Diazobenzolnitrat und p-Toluidin gebildete Diazobenzol-p-toluid einwirken, so entsteht der symmetrische *Di-p-tolyldidiazobenzolharnstoff*, $CO=[-N(C_6H_4.CH_3)-(N=N.C_6H_5)]_2 + 2HCl$, woraus beim Erwärmen mit Wasser Stickstoff, Phenol und symmetrischer p-Ditolylharnstoff gebildet wird.

V. Meyer und E. J. Constam (2) bezeichnen eine Verbindung, welche durch Reduction von *Aethylnitrolsäure* (3) mit Natriumamalgam erhalten wird, als *Aethylazaurolsäure* oder *Nitrosoazoäthan*. Zur Darstellung des Körpers wird Aethylnitrolsäure zweckmäfsig in Portionen von nicht mehr als 2 g verarbeitet. Je eine solche Portion wird in 10 ccm Wasser gelöst oder suspendirt, in eine Kältemischung von Eis und Koch-

(1) Um die Identität dieser auf den beiden angegebenen Wegen erhaltenen Verbindung zu erklären gab Griefs (vgl. JB. f. 1877, 505) derselben die Constitution : $C_6H_4=NH=NH=NH=C_6H_3.CH_3$. Nach V. Meyer (Ber. 1881, 2447 Anm.) findet die Thatsache, dafs *gemischte Diazoverbindungen* nicht isomer, sondern identisch sind, eine Erklärung, wenn man annimmt, dafs die Bildung dieser Körper in zwei Phasen vor sich geht. Es entsteht nämlich aus z. B. Diazobenzolchlorid und Toluidin oder aus Diazotoluolchlorid und Anilin ein Zwischenproduct von der Constitution $C_6H_5.NH-NCl-NH.C_7H_7$, welches unter Abspaltung von Salzsäure in den Körper $C_6H_5.N=N.NH.C_6H_4.CH_3$ verwandelt wird. — (2) Ber. 1881, 1455. — (3) JB. f. 1874, 307; f. 1875, 251; f. 1876, 334.

salz gebracht und allmählich unter fortdauerndem heftigem Umrühren mit 40 g 5 procentigem Natriumamalgam versetzt. Das rasche Zergehen des Amalgams verursacht eine bedeutende Wärmeentwicklung, man läfst indessen die Temperatur der Flüssigkeit wenig über 0° steigen, aber auch nicht erheblich tiefer sinken. Die vom Quecksilber getrennte, intensiv orangerothe Lösung wird gut abgekühlt uud unter möglichster Vermeidung der Temperaturerhöhung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich feine, verfilzte, gelbe Nadeln aus, die mit Wasser ausgewaschen werden. Im günstigsten Falle erhält man aus 1 g Nitrolsäure 0,18 der rohen Azosäure. Letztere wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet dann feurig orangerothe, glänzende Prismen, die wenig in Ligroïn, Chloroform, Benzol, Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol löslich sind. In Alkalien lösen sie sich mit intensiv orangerother Farbe. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_6H_4N_2O$. Ihr kommt wahrscheinlich die *Constitution* (CH_3, NO)=CH-N=N-CH=(NO, CH_3) zu, wonach sie als der erste Repräsentant von *Azokörpern der Fettreihe* zu betrachten wäre. Sie löst sich in Ammoniak auf; läfst man diese Lösung verdunsten, so scheidet sich die freie Säure in Nadeln ab. Bei längerem Stehen mit überschüssigem Ammoniak wird dieselbe zersetzt. Die ammoniakalische Lösung der Azosäure giebt mit Silbernitrat einen braunen, mit Zink- oder Bleisalzen intensiv gelbe Niederschläge. Die Säure schmilzt bei 142° unter Verpuffung. Werden kleine Mengen vorsichtig geschmolzen, so entsteht ein weifser, acetamidartig riechender, bei 133° schmelzender Körper. Die Säure wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Gasentwicklung zersetzt.

O. Wallach und L. Kiepenheuer (1) haben jetzt definitiv bewiesen, dafs der aus Azoxybenzol und concentrirter Schwefelsäure erhaltene Körper (2) mit *Oxyazobenzol* (3) identisch ist. Der Schmelzpunkt desselben, sowie des auf anderem Wege

(1) Ber. 1881, 2617. — (2) JB. f. 1880, 573. — (3) Griefs, JB. f. 1866, 456; Kekulé und Hidegh, JB. f. 1870, 778.

dargestellten Oxyazobenzols liegt bei 152°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler entsteht das bei 84 bis 85° schmelzende und über 360° unter theilweiser Zersetzung siedende *Acetoxyazobenzol*, $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . O . C_2H_3O$, welches aus einem Gemenge von Alkohol und Aether in orangefarbenen, blätterigen Krystallen anschiefst. Es ist in Alkohol und Aether schwieriger löslich als das Oxyazobenzol und geht mit Alkalien leicht in letzteres und Essigsäure über. Durch Behandeln des Oxyazobenzols mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht entsteht ein *Dinitrophenol*, welches bei 110 bis 111° schmilzt und mit gewöhnlichem Dinitrophenol identisch zu sein scheint. Von dem aus Oxyazobenzol und Phosphorchlorid entstehenden Körper (*Oxyazoxybenzol*) wird eine gröfsere Ausbeute erhalten, wenn man das Rohproduct mit wässerigem Ammoniak behandelt. Wird das Oxyazoxybenzol in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, so geht es in Oxyazobenzol über. Das sogenannte Oxyazoxybenzol entsteht übrigens nicht direct aus Oxyazobenzol und Phosphorchlorid, sondern durch Zersetzung eines phosphorhaltigen Zwischenproductes. Ihm kommt die von Kekulé und Hidegh gegebene Constitution $C_6H_5 . \overline{N\text{-}O\text{-}N} . C_6H_4 . OH$ nicht zu, weil es in Alkalien unlöslich ist und mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung liefert.

Fock (1) machte über die Krystallform des *Diacetylhydrazobenzols* (2) folgende Angaben. System rhombisch, a : b : c = 0,6730 : 1 : 0,5612; grofse gelblich gefärbte Krystalle, gebildet von m = (110)∞P und q = (011)P̆∞ in ungefähr gleicher Gröfse, oft mit einer sehr vorherrschenden m- oder q-Fläche und dann tafelförmig ausgebildeten regulären Oktaëdern ähnlich; keine deutliche Spaltbarkeit.

J. V. Janovsky (3) erhielt eine *Azobenzoldisulfosäure* (4) durch Erhitzen von 1 Thl. Azobenzol mit 5 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150°. Dieselbe krystallisirt aus Wasser beim langsamen Verdunsten der Lösung im Vacuum über

(1) Zeitschr. Kryst. **5**, 305. — (2) JB. f. 1879, 463. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 646. — (4) JB. f. 1878, 495.

Schwefelsäure mit 2 Mol. H_2O in büschelförmig gruppirten, rhombischen Nadeln, die eine Combination von $\infty P \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und $\breve{P} \infty$ darstellen. Bei rascherem Krystallisiren erhält man eine strahlige, dunkelorangerothe Masse, die in Wasser mit intensiver rothgelber Farbe löslich ist. Getrocknet schmilzt die Säure bei 169°. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$, bildet büschelförmig orangegelbe Krystalle. Das *Silbersalz* ist ein orangerother Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist. Das in siedendem Wasser schwer lösliche *Baryumsalz* bildet kleine Warzen. *Calciumsalz* und *Bleisalz* sind leichter löslich.

J. Barsilowsky (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Azoderivate des Toluols* ausführlich mitgetheilt. Als Ergänzungen und Berichtigungen früherer Angaben möge Folgendes hier angeführt sein. Durch Oxydation von p-Toluidin mit einer sehr verdünnten Permanganatlösung, oder besser einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht ein Gemenge von gelbem *p-Azotoluol* (3) und rothem *Polydehydro-p-azotoluol* (4). Nach der letzteren Methode werden 60 Proc. der theoretischen Ausbeute von dem Gemenge beider Verbindungen erhalten, wovon $^2/_3$ auf den rothen Körper kommen. Die Reaction verläuft — bei der Bildung des Azotoluols — nach folgender Gleichung : $2K_6Fe_2Cy_{12} + 6KOH + (C_7H_7NH_2)_2H_2SO_4 = (C_7H_7N)_2 + 6H_2O + 4K_4FeCy_6 + K_2SO_4$. Bei der Ausführung der Operation setzt man eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali und 4 Thln. rothem Blutlaugensalz langsam und unter fortwährendem Umrühren zu der wässerigen Lösung von Toluidinsulfat, bis der ausfallende rothe Niederschlag braun zu werden anfängt. Der Niederschlag wird hierauf abfiltrirt, getrocknet und mit kaltem Alkohol ausgezogen. Dabei gehen harzige Substanzen in Lösung. Das p-Azotoluol und der rothe Körper werden durch Behandeln mit kochendem Alkohol und Petroleum getrennt, wobei der rothe Körper zurückbleibt. Das

(1) Ann. Chem. 207, 102. — (2) JB. f. 1873, 726; f. 1875, 703; f. 1878, 505; f. 1879, 466. — (3) JB. f. 1873, 724. — (4) Vgl. Perkin, JB. f. 1880, 536.

p-Azotoluol ist sehr leicht in Aether und Petroleum, viel schwerer in Alkohol löslich und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus den ersten beiden Lösungsmitteln schöne, orangefarbene, bei 144° schmelzende Krystalle. Es wird von Kalilauge nicht verändert. In Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure ist es mit gelber Farbe löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das durch Reduction des p- Azotoluols mit Schwefelammonium dargestellte *p-Hydrazotoluol* (1) geht unter dem Einflufs concentrirter Säuren — entgegen den Angaben von Melms (2) — in das isomere *Tolidin* (3) über, dessen *Platindoppelsalz* einen rothen, flockigen Niederschlag bildet. Das oben erwähnte rothe *Polydehydro-p-azotoluol* ist identisch (4) mit dem von Perkin (5) aus p-Toluidin und Chromsäure erhaltenen *Tri-p-toluylentriamin*. (Die andere von Perkin gefundene Base, das *Tolyltri-p-tolylentriamin*, konnte Barsilowky nicht auffinden.) Der Körper wird nach dem Auskochen mit Alkohol und Petroleum durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und schliefslich bei langsamem Erkalten seiner Lösung in Benzol in gröfseren und besser ausgebildeten Krystallen erhalten. Nach Armachevsky gehören die letzteren der rhomboëdrischen Hemiëdrie des hexagonalen Systems an [a : c = 1 : 0,457594; beobachtete Formen: Hauptrhomboëder R, sein Gegenrhomboëder — 2 R, zweites hexagonales Prisma ∞ P 2]. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in Petroleum, etwas besser in Alkohol löslich, leichter in Aether und Schwefelkohlenstoff; in kochendem Benzol und in Chloroform ist er sehr leicht löslich. Concentrirte Kalilauge greift ihn selbst beim Kochen nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe kirschroth. Mit letzterer Farbe löst sich der Körper auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Diese Lösungen geben, selbst wenn man sie mit sehr viel Wasser verdünnt, keinen Niederschlag. Kali und

(1) JB. f. 1870, 782; f. 1875, 703. — (2) JB. f. 1870, 780. — (3) JB. f. 1870, 782. — (4) Ber. 1881, 2073 (Corresp.). — (5) JB. f. 1880, 536.

Ammoniak fällen daraus rothe Flocken. Es gelang nicht, Salze des Körpers darzustellen; er wurde durch die Säuren zersetzt. Die alkoholische Lösung entfärbt sich beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge, wird aber beim Erkalten wieder roth. Starke Salpetersäure verwandelt den Körper in eine, in gelben Tafeln krystallisirende Nitroverbindung $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$ oder $C_{28}H_{20}(NO_2)_6N_4O$, welche über 350° unter Zersetzung schmilzt. Durch Schwefelammonium entsteht die schon früher (1) erwähnte *Hydrazoverbindung* $C_{14}H_{16}N_2$ oder $C_{28}H_{30}N_4$, welche aus Alkohol in weißen, glänzenden, bei 171 bis 172° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig. Beim Erwärmen oxydirt sie sich unter zunehmender Rothfärbung. — Das aus m-Nitrotoluol, Zinkstaub und alkoholischem Kali erhaltene *m-Azotoluol* (2) krystallisirt nach Armachevsky in Krystallen des rhombischen Systems (a : b : c = 0,85557 : 1 : 0,54376; vorkommende Formen : P, ∞P̄∞, ∞P̆∞). Durch Oxydation des o-Toluidinsulfates mit Uebermangansäure oder Ferricyankalium und Kalilauge konnte Barsilowsky keinen krystallinischen Körper, sondern nur ein rothes Oel erhalten.

J. H. Stebbins (3) hat einige neue *Azofarbstoffe* (4) dargestellt. *m-Nitrobenzol-azo-β-naphtoldisulfos. Natrium*, $C_6H_4(NO_2)_{[3]}$-$N_{[1]}$=N-$C_{10}H_4(SO_3Na)_2OH_{[\beta]}$, wird erhalten, wenn man m-Nitrodiazobenzol auf eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfosäure einwirken läßt und den erzeugten Farbstoff mit Kochsalz abscheidet. Der Farbstoff, welchen Stebbins als Nummer *3* bezeichnet, bildet einen gelben, in Wasser löslichen Körper, welcher Wolle in saurem Bade orange färbt. — *Resorcin-azoxylolsulfosäure*, $C_6H_3(OH)_2$-N=N-$C_6H_2(CH_3)_2SO_3H$, Nummer 4 genannt, entsteht bei der Einwirkung von Diazoxylolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von Resorcin und wird durch Salzsäure als eine rothe, in Wasser leicht lösliche Säure abgeschieden, welche Wolle in saurem Bade goldgelb

(1) JB. f. 1878, 506. — (2) JB. f. 1877, 504; f. 1878, 504 u. 505. — (3) Chem. News 48, 58. — (4) JB. f. 1877, 504; f. 1878, 483.

färbt. — *Phenolsulfosäure-azonaphtalinsulfosäure*, $C_6H_3(OH)(SO_3H)N=N-C_{10}H_6(SO_3H)$, wird durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf eine alkalische Lösung von Phenolsulfosäure dargestellt; das mit Kochsalz abgeschiedene *Natriumsalz* dieser Säure ist ein gelbbrauner, in Wasser löslicher Niederschlag. — *α-Naphtol-azoxylolsulfosäure*, $C_{10}H_6[\alpha]OH-N=N-C_6H_2(CH_3)_2SO_3H$, bildet sich aus Diazoxylolsulfosäure und α-Naphtol in alkoholischer Lösung und wird durch Salzsäure als ein brauner flockiger, in Wasser löslicher Niederschlag erhalten. — Die diesem isomere *β-Naphtol-azoxylolsulfosäure*, $C_{10}H_6[\beta]OH-N=N-C_6H_2(CH_3)_2SO_3H$, entsteht als ein scharlachrother Niederschlag auf ganz analoge Weise aus β-Naphtol. — *m-Nitrobenzol-azo-α-naphtol*, $C_6H_4(NO_2)_{[3]}-N_{[1]}=N-C_{10}H_6[\alpha]OH$, ist ein braunrother, in Wasser löslicher Körper. — Stebbins hat aufserdem noch folgende Azofarbstoffe dargestellt. *β-Phenanthrol-azoxylolsulfosäure*, $C_{14}H_8[\beta]OH-N=N-C_6H_2(CH_3)_2SO_3H$, aus Diazoxylolsulfosäure und β-Phenanthrol; *Dibrom-α-naphtol-azoxylolsulfosäure*, $C_{10}H_4Br_2[\alpha]OH-N=N-C_6H_2(CH_3)_2SO_3H$, aus Diazoxylolsulfosäure und Dibrom-α-naphtol; dieser Körper ist in heifsem Wasser löslich. *Dinitrophenol-azonaphtylamin*, $C_6H_2(NO_2)_2OH-N=N-C_{10}H_6.NH_2$, und *Naphtalinsulfosäure-azo-β-naphtoldisulfosäure*, $C_{10}H_6(SO_3H)-N=N-C_{10}H_4(SO_3H)_2[\beta]OH$. Letztere ist eine carmoisinrothe, in Wasser lösliche Substanz.

P. Griefs (1) hat eine Anzahl von *Azofarbstoffen* (2) aus *Diazosäuren* und *Phenolen* dargestellt. *m-Benzoësäure-azo-phenol*, $C_6H_4(CO_2H)_{[1]}-N_{[3]}=N-C_6H_4.OH$, entsteht durch Einwirkung von salpeters. oder salzs. m-Diazobenzoësäure auf eine äquivalente Menge Phenol, welches in überschüssiger Kalilauge gelöst ist. Nach einigem Stehen wird die erhaltene Lösung mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt und bei Gegenwart von etwas Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Farbstoff bildet röthlich gefärbte Nadeln oder Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei 220° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether, schwer in kochendem Wasser löslich sind.

(1) Ber. 1881, 2032. — (2) JB. f. 1877, 504; f. 1878, 483.

Das *Baryumsalz* ist ziemlich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser in bündel- oder fächerförmig vereinigten feinen, hellgelben Nadeln. *m-Benzoësäure-azo-o-phenolsulfosäure*, $C_6H_4(CO_2H)_{[1]}$-$N_{[3]}$=N-$C_6H_3(OH)_{[2]}SO_3H_{[1]}$ + $^1/_2\,H_2O$, bildet sich beim Eintragen von salpeters. m-Diazobenzoësäure in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfosäure. Versetzt man nach einiger Zeit die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich zunächst ihr *saures Kaliumsalz* in hellgelben Krystallen ab. Dieses wird durch Umkrystallisiren gereinigt und darauf in möglichst concentrirter, heifser, wässeriger Lösung mit viel überschüssiger Salzsäure vermischt, wodurch die neue Säure nahezu vollständig abgeschieden wird. Sollte sie noch Spuren von Kali enthalten, so entfernt man dieses durch abermaliges Auflösen von Säure in kochendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. So dargestellt bildet sie braunrothe krystallinische Körner, wogegen sie aus kalter wässeriger Lösung durch Salzsäure als gelbe schleimige Masse abgeschieden wird, welche aus haarfeinen Nädelchen besteht. Sie ist sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether löslich. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Das oben erwähnte saure *Kaliumsalz* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben, vier-...tigen Blättchen, oder in Nadeln, welche ziemlich leicht in ...endem Wasser und schwer in kaltem löslich sind. Das ...re *Baryumsalz*, welches auf Zusatz von Chlorbaryum zu der ...ung des sauren, mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten ...umsalzes erhalten wird, scheidet sich in hellgelben kleinen ...n oder Blättchen, oder auch in krystallinischen Körnern ... Es enthält kein Krystallwasser. Das *neutrale Baryumsalz*, ...C-C_6H_4-N=N-$C_6H_3(OH)SO_3$-]Ba + H_2O, wird auf Zusatz ...lorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure ...akelgelber krystallinischer Niederschlag abgeschieden. — ...*oësäure-azoresorcin*, $C_6H_4(CO_2H)_{[1]}N_{[3]}$=N . $C_6H_3(OH)_2$, wird ...der sehr verdünnten wässerigen Lösung ihres Kalisalzes ...rothen, violettglänzenden Nadeln abgeschieden. Aus

kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in braungelben, schmalen Blättchen. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter schwacher Verpuffung. Die Säure färbt, so wie die beiden vorhergehenden, Wolle und Seide gelb. — *β-Naphtol-azo-m-benzoësäure*, $C_{10}H_6(OH).N{=}N.C_6H_4.CO_2H$, bildet sich durch Einwirkung von salpeters. Diazobenzoësäure auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol. Nachdem man die tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe überlassen hat, wird sie mit sehr viel Wasser verdünnt und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch die Säure sich sofort abscheidet. Sie wird abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bildet goldgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen, die von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden, dagegen schwerer löslich in kaltem Alkohol und Aether und ganz unlöslich selbst in kochendem Wasser sind. Bei 235° schmilzt sie zu einem gelbrothen Oel, welches bei stärkerem Erhitzen verkohlt. Sie schmeckt schwach bitter. Von Schwefelsäure wird sie zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettroth erscheinenden Flüssigkeit gelöst, aber durch Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(OH).N{=}N.C_6H_4.CO_2K + 2H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche kleine rothgelbe Nadeln oder Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6(OH).N{=}N.C_6H_4.CO_2]_2Ba + 3^1/_2H_2O$, wird durch Vermischen einer sehr verdünnten heifsen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum als ein feurig scharlachrother, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag erhalten. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_6(OH).N{=}N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$, fällt sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkalische Lösung von β-Naphtol mit salpeters. m-Diazobenzoësäureäther vermischt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, worin er leicht löslich ist und woraus er sich beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder abscheidet, entweder in gelbrothen Nadeln, oder bei langsamem Krystallisiren in langen, schmalen, meist sechsseitigen Blättchen, welche einen goldgrünen Flächenschimmer haben. Der Aether ist leicht in Aethyläther löslich,

unlöslich in Wasser und schmilzt bei 104°. In sehr kleinen Quantitäten läfst er sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. — Das *Amid*, $C_{10}H_6(OH).N{=}N.C_6H_4.CO.NH_2$, wird durch Einwirkung von salpeters. Diazobenzamid auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol erhalten. Es ist selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich. Beim Erkalten erstarrt die kochend gesättigte alkoholische Lösung zu einem aus verschlungenen, haarfeinen, tief orange gefärbten Nadeln bestehenden Krystallbrei. In Wasser ist es ganz unlöslich und auch sehr wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Kochende wässerige Kalilauge löst es allmählich unter Ammoniakentwicklung und Bildung der Säure. — *β-Naphtolsulfosäure-azo-m-benzoësäure*, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H).N{=}N.C_6H_4.CO_2H$, entsteht durch Eintragen von salpeters. m-Diazobenzoësäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfosäure und Versetzen der tief rothgelben heifsen Flüssigkeit mit starker Salzsäure. Sie wird durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in wenig heifsem Wasser und Versetzen mit Salzsäure gereinigt. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in heifsem leicht löslich und krystallisirt in dunkelrothbraunen, schwach grünglänzenden Nadeln oder Blättchen. In Aether ist sie ganz unlöslich und wird auch von kochendem Alkohol nur wenig gelöst. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wolle und Seide werden davon schön orange gefärbt. Das *saure Baryumsalz*, $[C_6H_4(COOH).N{=}N.C_{10}H_5(OH)SO_3]_2Ba + 4H_2O$, entsteht, wenn man die heifse, mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt und bildet einen rothgelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. — *β-Naphtol-α-disulfosäure-azo-m-benzoësäure*, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2.N{=}N.C_6H_4.CO_2H$, wird in folgender Weise dargestellt. Eine wässerige Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes der β-Naphtol-α-disulfosäure wird mit etwas Ammoniak vermischt, darauf die nöthige Menge salpeters. Diazobenzoësäure zugesetzt, nach einiger Zeit die tief rothgelbe Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnt, mit Salzsäure stark angesäuert und dann kochendheifs Chlor-

baryum zugefügt, wodurch die Ausscheidung eines voluminösen rothen Niederschlages, aus dem *sauren Baryumsalz* $C_6H_4(COOH)N=N.C_{10}H_4(OH)(SO_3)_2Ba + 6H_2O$ bestehend, bewirkt wird. Letzteres wird abfiltrirt, abgewaschen, in Wasser vertheilt und mit der zur Bildung von Baryumsulfat nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat abgedampft, wobei die Säure als eine gelbrothe, nur wenig krystallinische Masse zurückbleibt. Dieselbe ist in kaltem Wasser oder kaltem Alkohol sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken wieder ausgefällt. Versetzt man die heifse alkoholische Lösung dagegen mit hinreichend viel starker Salzsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten in gelbrothen mikroskopischen Nädelchen aus, welche sich beim Trocknen im Luftbade braun färben. In höherer Temperatur verkohlt sie unter starkem Aufblähen und Entweichen von schwefliger Säure. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Sie färbt Wolle und Seide schön orange-scharlach. Das *neutrale Baryumsalz*, $[C_6H_4(CO.O-)N=N.C_{10}H_4(OH)(SO_3)_2]_2Ba_3 + 12H_2O$, bildet rothe mikroskopische Nadeln. — *β-Naphtol-α-disulfosäure-azo-m-benzoësäuresulfosäure*, $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H).N=N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$, wird durch Einwirkung von *Diazosulfobenzoësäure* aus schwerlöslicher Amidosulfobenzoësäure (1) auf β-Naphtol-α-disulfosäure erhalten. Aus ihrer concentrirten, heifsen, wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure in stark glänzenden gelbrothen Nadeln oder kleinen Prismen abgeschieden. In Wasser und Alkohol ist sie schon in der Kälte äufserst leicht löslich, jedoch ist sie an der Luft nicht zerfliefslich. Aether nimmt sie nicht auf. Das *saure Baryumsalz*, $[C_6H_3(CO.O-)(SO_3H)N=N.C_{10}H_4(OH)(SO_3)_2]_2Ba_3 + 3H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Salzsäure versetzten, nicht allzu sehr verdünnten Lösung der Säure als eine schleimige Masse ab, welche sich jedoch mit der Mutterlauge zum Kochen erhitzt rasch in gelbe, in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln verwandelt. Das *neutrale Baryum-*

(1) JB. f. 1872, 724.

salz, $C_6H_3[(CO.O\text{-})(SO_3\text{-})Ba].N{=}N.C_{10}H_4(OH)(SO_3)_2Ba+5H_2O$, ist ein rother, körnig krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher sich ausscheidet, wenn zu einer heifsen ammoniakalischen Lösung der Säure Chlorbaryum gefügt wird. *β-Naphtol-azoanissäure*, $C_6H_3(O.CH_3)(CO_2H).N{=}N.C_{10}H_6(OH) + 1^1/_2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer sehr verdünnten, heifsen, wässerigen Lösung ihres Kaliumsalzes als anscheinend amorphe, voluminöse, hochrothe Masse aus, welche beim Trocknen zu harten Klumpen zusammenschrumpft. Sie ist selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in sehr kleinen Nadeln oder Blättchen. Aether, Benzol und Chloroform nehmen sie ebenfalls nur wenig auf. Sie schmilzt beim Erhitzen, erleidet dabei aber, unter Bildung eines rothen Rauchs, Zersetzung. In Schwefelsäure löst sie sich mit tief blutrother Farbe. Sie ist fast ganz geschmacklos. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(COO\text{-})(OCH_3).N{=}N.C_{10}H_6(OH)]_2Ba + 4^1/_2H_2O$, ist ein rother, aus kleinen Körnchen bestehender Niederschlag, welche ihrerseits wieder aus kleinen Nadeln zusammengesetzt sind. — *β-Naphtolsulfosäure-azoanissäure*, $C_6H_3(CO_2H)(O.CH_3).N{=}N.C_{10}H_5(OH)(SO_3H)$, wird auf Zusatz von starker Salzsäure zu der concentrirten, heifsen, wässerigen Lösung in dunkelrothen, sehr kleinen Nädelchen abgeschieden, wogegen sie aus heifser alkoholischer Lösung durch Salzsäure in schwarzbraunen Nädelchen ausgefällt wird, welche, namentlich beim Zerreiben, einen schön grünen Metallglanz zeigen. Wahrscheinlich ist diese verschiedene Färbung durch eine Verschiedenheit im Krystallwassergehalt bedingt. In salzsäurefreiem Wasser ist diese neue Säure schon in der Kälte leicht mit scharlachrother Farbe löslich, etwas schwerer wird sie von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen. Sie schmeckt schwach sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Wolle und Seide werden davon sehr schön scharlachroth gefärbt. Das *saure Baryumsalz*, $[C_6H_3(CO_2H)(OCH_3).N{=}N.C_{10}H_5(OH)SO_3]_2Ba + 8H_2O$, scheidet sich in dunkelrothen, sehr kleinen Nädelchen ab, wenn eine mit

Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird. Beim Erhitzen im Luftbade auf etwa 130° färbt es sich unter Verlust seines Krystallwassergehaltes stark dunkelbraun. — *β-Naphtol-α-disulfosäure-azoanissäure*, $C_6H_3(CO_2H)(O.CH_3)N{=}N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$, ist der soeben beschriebenen Säure sehr ähnlich und krystallisirt in kleinen braunrothen oder fast schwarz gefärbten Nädelchen, welche beim Zerreiben metallisch grün werden und durch Befeuchten mit etwas Wasser eine blutrothe Farbe annehmen. Sie ist leichter in Wasser und Alkohol löslich als die Monosulfosäure und liefert beim Färben ein rötheres Scharlach mit etwas bläulichem Stich. In Aether ist sie unlöslich. Sie zersetzt sich beim Erhitzen. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält sie noch 3 Mol. Krystallwasser. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3).N{=}N.C_{10}H_4(OH)(SO_3K_2) + 6H_2O$, krystallisirt in dunkelrothen körnigen Krystallen, welche leicht in heifsem und schwer in kaltem Wasser löslich sind. Es wird durch Auflösen der freien Säure in kohlens. Kalium und Zusatz von Essigsäure dargestellt. *β-Naphtol-azohippursäure*, $C_{10}H_6(OH).N{=}N.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$, krystallisirt aus heifsem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in rothgelben Nadeln. In Wasser und Aether ist sie fast ganz unlöslich. Sie schmeckt schwach bitter. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. — Die genannten Farbstoffe werden durch Reductionsmittel in der Art gespalten, dafs das Molekül bei der Azogruppe auseinandergerissen wird und so zwei Amidoverbindungen entstehen. Wendet man als Reductionsmittel Zinn und Salzsäure an, so werden bei den Azoverbindungen aus Naphtolsulfosäuren gleichzeitig die Sulfogruppen entfernt. Durch Schwefelammonium verläuft die Reduction normal. Griefs beschreibt die auf diese Weise aus den obigen Körpern erhaltene *β-Amidonaphtolsulfosäure*, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)(NH_2)$, und die *β-Amidonaphtol-α-disulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2(NH_2)$. Die erstere krystallisirt in grauweifsen Nadeln oder Prismen, welche sowohl in kochendem Wasser als auch in heifser Salzsäure schwer löslich sind, noch weniger leicht von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen werden. Ihre Lösungen

in Alkalien färben sich rasch braun. Die β-Amidonaphtol-α-disulfosäure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in schmutzig weißen, kleinen, schmalen Blättchen. Sie ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und ziemlich in verdünntem Weingeist, aus welchem sie durch Aether wieder ausgefällt wird. Ihre alkalischen Lösungen zersetzen sich wie diejenigen der vorigen Säure, jedoch langsamer, unter Braunfärbung. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen in einem Probirröhrchen liefert sie ein wenig eines krystallinischen Sublimates, während der gröfste Theil unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt.

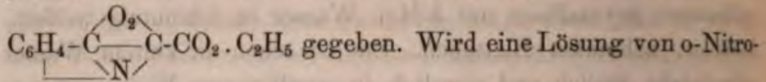
H. M. Rau (1) untersuchte das Product, welches beim Schmelzen von *Hydrobenzamid* mit *Aetzkali* entsteht und welches nach Rochleder (2) zwei stickstofffreie Körper: *Benzolon* und *Benzostilbin*, enthalten soll. Rau fand jedoch, daſs bei dieser Reaction nur *Lophin* (3) gebildet wird, dessen Schmelzpunkt Er bei 266° beobachtete.

O. N. Witt und E. Nölting (4) gaben einen geschichtlichen Ueberblick über die Synthese des *Indigblau's* (5) und der mit diesem in Beziehung stehenden Körper. Da die Zimmtsäure durch Behandeln mit Salpetersäure in ein Gemenge von o-Nitrozimmtsäure und p-Nitrozimmtsäure übergeht, aber nur die erstere zur Darstellung von Indigblau verwendbar ist, so machten Sie den Vorschlag, von einer *p-Monochlor-* oder *o-p-Dichlorzimmtsäure* auszugehen und diese zu nitriren. Eine solche Säure müſste einen Nitrokörper liefern, welcher die Nitrogruppe nur in der Orthostellung enthält.

A. Baeyer (6) hat Seine (7) Untersuchungen über die Körper der *Indigogruppe* fortgesetzt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt den o-Nitrophenylpropiolsäureäther schon in der Kälte in den isomeren *Isatogensäureäther*. Derselbe krystallisirt in

(1) Ber. 1881, 443. — (2) Ann. Chem. Pharm. [illegible], 93; vgl. Kekulé, Chemie der Benzolderivate (1880) [illegible], 94. — (3) JB. f. 1869, 669; f. 1875, [illegible]. — (4) Monit. scientif. [3] [illegible], 307. — (5) JB. f. 1879, 478; f. 1880, 582. — (6) Ber. 1881, 1741. — (7) JB. f. 1879, 478; f. 1880, 582.

gelben, bei 115⁰ schmelzenden Nadeln. Ihm wird die Formel



C_6H_4-C(O₂)(N)C-$CO_2 . C_2H_5$ gegeben. Wird eine Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in concentrirter Schwefelsäure mit einem Reductionsmittel, z. B. Eisenvitriol, zusammengebracht, so färbt sich die Masse unter Entwicklung von Kohlensäure blau; durch Wasser wird ein blauer Farbstoff, *Indoïn* genannt, in Flocken abgeschieden. Letzteres scheint die Zusammensetzung $C_{32}H_{20}N_4O_5$ zu haben. Es ist dem Indigblau sehr ähnlich. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgelöst; beim Erhitzen entsteht nur schwierig eine Sulfosäure. Es ist auch in kaltem Anilin und in wässeriger schwefliger Säure, mit der es eine Verbindung eingeht, mit blauer Farbe löslich. Beim trocknen Erhitzen bildet sich etwas *Indigblau*. Mit alkalischen Reductionsmitteln liefert es eine Küpe. — o-Nitrophenylpropiolsäureäther wird durch Schwefelammonium, und der Isatogensäureäther direct durch Reductionsmittel in den *Indoxylsäureäther*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4{=}\left[\begin{matrix}\text{-C(OH)-}\\ \text{-N-}\end{matrix}\right]{=}CH . CO_2 . C_2H_5$, umgewandelt. Derselbe krystallisirt in farblosen, dicken, bei 120 bis 121⁰ schmelzenden Prismen. Er löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt ein bei 138⁰ schmelzendes, in weifsen Nadeln krystallisirendes *Acetylderivat*. Beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht der *Aethylindoxylsäureäthyläther*, $C_{11}H_{10}(C_2H_5)NO_3 = C_6H_4{=}\left[\begin{matrix}\text{-C . O . }C_2H_5\text{-}\\ \text{-N-}\end{matrix}\right]{=}CH . CO_2 . C_2H_5$, welcher grofse, farblose, bei 98⁰ schmelzende Krystalle bildet. Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureäther eine *Substanz* von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_6$, welche ein isatydähnliches Condensationsproduct zu sein scheint. Der Indoxylsäureäther bildet bei schnellem Erhitzen etwas *Indigblau;* im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt geht er glatt in *Indigosulfosäure* über. Wird der Indoxylsäureäther in geschmolzenes Aetznatron von

etwa 180° eingetragen, so entsteht das Natriumsalz der *Indoxylsäure*, woraus die letztere auf Zusatz einer Säure als ein weifser, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag abgeschieden wird. Die Indoxylsäure besitzt die Formel $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\left[\begin{matrix}-C(OH)-\\-N-\end{matrix}\right]=CH.CO_2H$; sie schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwicklung. In verdünnter alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder durch Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt *Indigblau*. — *Aethylindoxylsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4=\left[\begin{matrix}-C(O.C_2H_5)-\\-N-\end{matrix}\right]=CH.CO_2H$, entsteht durch Kochen des Aethylindoxylsäureäthers mit alkoholischem Baryt und darauf folgendes Ansäuren. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 160° schmelzenden Blättchen. In alkalischer Lösung oxydirt sich die Substanz nicht zu *Indigblau*, jedoch leicht durch gelindes Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure, indem zunächst die Aethylgruppe abgespalten wird. Aethylindoxylsäure liefert mit salpetriger Säure die in grofsen goldgelben Nadeln krystallisirende, bei 200° sich zersetzende *Nitrosoäthylindoxylsäure*, $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$. — Wird Indoxylsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt oder mit Wasser gekocht, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein braunes, in Wasser wenig lösliches und mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel, *Indoxyl* genannt, welches die Zusammensetzung $C_8H_7NO = C_6H_4=\left[\begin{matrix}-C(OH)-\\-N-\end{matrix}\right]=CH_2$ haben soll. Letzteres besitzt sowohl schwach saure, als schwach basische Eigenschaften. In den alkalischen Lösungen setzt sich bei der Berührung mit der Luft schnell und reichlich *Indigblau* ab. Dasselbe findet bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure statt, während Eisenchlorid allein einen weifsen, amorphen Körper bildet, der sich in Berührung mit Salzsäure sofort in Indigblau umwandelt. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist das Indoxyl ziemlich beständig; ebenso verhält es sich gegen conc. Salzsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure bildet sich unter Entwicklung eines unangenehmen Geruchs ein amorpher rother

Körper. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure giebt mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammengebracht sofort schon in der Kälte *Indoïn*. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlens. Natron liefert auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure beim Erwärmen *Indigblau*. Versetzt man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit kohlens. Natron, so scheidet sich *Indirubin* in braunrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Analog entsteht aus Indoxyl und Bromisatin ein dem Indirubin gleichender, bromhaltiger Körper, $C_{16}H_9BrN_2O_2$, welcher aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. — Erhitzt man Aethylindoxylsäure zum Schmelzen, so entweicht Kohlensäure, und es bleibt *Aethylindoxyl* als ein farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Oel von der Zusammensetzung $C_8H_6(C_2H_5)NO = C_6H_4{=}\left[\begin{array}{l}\text{-CO . }C_2H_5\text{-}\\ \text{-N-}\end{array}\right]{=}CH_2$ zurück. Dasselbe liefert mit *Pikrinsäure* eine in braunen Nadeln krystallisirende *Verbindung* $C_8H_6(C_2H_5)NO + C_6H_2(NO_2)_3OH$, mit salpetriger Säure ein in gelben Nadeln krystallirendes *Nitrosoderivat*, $C_8H_5(NO)(C_2H_5)NO$. Mit Eisenchlorid und Salzsäure giebt das Aethylindoxyl wie die Aethylindoxylsäure Indigblau.

O. R. Jackson (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Methylketol* fortgesetzt. Setzt man Platinchlorid zu einer Lösung dieser Base in Salzsäure, so scheiden sich gelbe Nadeln des *Platindoppelsalzes*, $(C_9H_9N . HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, ab, welche schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium geht das Methylketol in die bei 195 bis 196° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_9H_8N . C_2H_3O$, über, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Sie besitzt schwach basische Eigenschaften, indem sie in Salzsäure löslich ist, aber durch Wasser wieder abgeschieden wird. Platinchlorid fällt aus der salzs. Lösung ein Doppelsalz, welches durch Wasser zerlegt wird. Durch Kochen mit Natronlauge wird das Acetylmethylketol nicht verändert, dagegen leicht

(1) Ber. 1881, 879. — (2) JB. f. 1880, 590.

durch concentrirte Salzsäure in Methylketol und Essigsäure gespalten. Wegen dieses Verhaltens wird dem letzteren jetzt die Formel $C_6H_4=\left[\begin{matrix}\text{-CH=}\\\text{-NH-}\end{matrix}\right]\equiv C.CH_3$ gegeben. Durch Zinn und Salzsäure wird das Methylketol in *Hydromethylketol*, $C_9H_{11}N = C_6H_4=\left[\begin{matrix}\text{-CH}_2\text{-}\\\text{-NH-}\end{matrix}\right]=CH.CH_3$, verwandelt. Letzteres ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, von stechendem, sehr charakteristischem, an Piperidin erinnerndem Geruch. Es ist eine starke Base, welche schon in verdünnter Essigsäure löslich ist und mit Salzsäure ein krystallinisches Salz liefert. Durch Essigsäureanhydrid wird das Hydromethylketol in das bei 55 bis 56° schmelzende *Acetylhydromethylketol*, $C_9H_{10}N.C_2H_3O$, umgewandelt, welches kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslich ist und aus Ligroïn in schneeweifsen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Die salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Salpetrige Säure verwandelt das Hydromethylketol in *Nitrosohydromethylketol*, $C_6H_4=\left[\begin{matrix}\text{-CH}_2\text{-}\\\text{-N.NO-}\end{matrix}\right]CH.CH_3$. Dasselbe ist leicht in Alkohol, Aether und heifsem Ligroïn löslich und scheidet sich aus den letzteren Lösungsmitteln in compacten, gelben, bei 54 bis 55° schmelzenden Krystallen ab. Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Reaction der Nitrosoverbindungen (1). Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Hydromethylketol reducirt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Methylketol in *Acet-o-amidobenzoësäure* (2) über. Die Säure liefert mit Brom ein *Monobromderivat*, $C_9H_8BrNO_3$, welches aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, bei 214 bis [illegible] schmelzenden Nadeln krystallisirt. Fünffach-Chlorphosphor führt die Acetyl-o-amidobenzoësäure in eine bei 173° schmelzende [illegible] über, welcher die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\NH.CO.CHCl_2\end{matrix}\right.$ zugeschrieben wird.

(1) JB. f. 1874, 454. — (2) JB. f. 1880, 841.

Alkohole der Fettreihe.

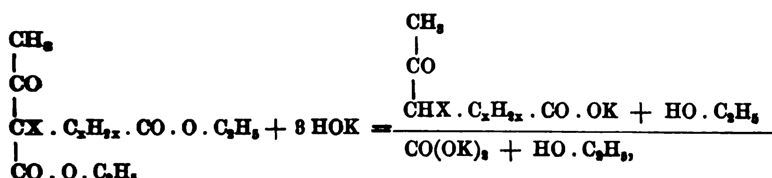
A. Goldberg (1) hat Seine (2) früheren, mit R. Schmitt unternommenen Versuche über die Einwirkung des *Chlorkalks* auf *Aethylalkohol* ausführlich mitgetheilt und auch andere Alkohole mit demselben Reagens behandelt. Zunächst ist hier noch dem früheren Referat zuzufügen, dafs bei Alkohol und Chlorkalk der Quantität des zugesetzten Wassers entsprechend die Menge des *Monochloracetals* abnimmt und die des *Chloroforms* zunimmt. In den Chloroformfabriken erhält man aus 1 kg Alkohol nur 1 kg Chloroform, so dafs in Betreff der Ausbeute die Bildung desselben nach folgender Gleichung zu verlaufen scheint : $4 C_2H_5(OH) + 16 CaOCl_2 = 13 CaCl_2 + 3 (HCO_2)_2Ca + 8 H_2O + 2 CHCl_3$. — *Monochloracetal* giebt mit Chlorkalk aufser Chloroform und Dichloracetal noch *Trichloracetal*. — Aus reinem *Methylalkohol* und Chlorkalk konnten keine fafsbaren Producte erhalten werden. Es entstand kein Chloroform. — *Isoamylalkohol* lieferte wesentlich Valeral, Isovaleriansäure-Isoamyläther, Isovaleriansäure und ein bei 72° siedendes chlorhaltiges Oel, dessen Zusammensetzung der eines Butylchlorids nahe kommt.

Wagner (3) theilte eine allgemeine Methode zur Darstellung von *secundären Alkoholen* mit, welche darin besteht, dafs man die Verbindungen organischer Radicale mit Zink auf *Aldehyde* bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läfst. Zinkäthyl liefert mit *Valeral* das bei 146 bis 148° siedende *Aethylisobutylcarbinol*, mit *Benzaldehyd* das bei 218° siedende *Aethylphenylcarbinol*.

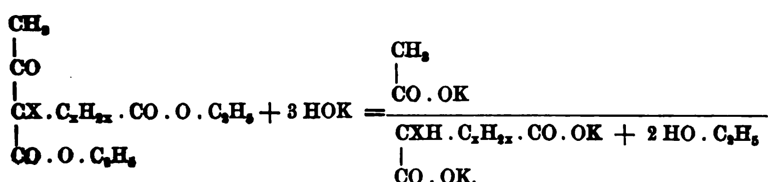
J. Wislicenus (4) hat gefunden, dafs die *Acetessigester mehrbasischer Säuren* durch Alkalien in ganz ähnlicher Weise, wie die fester einbasischer Säuren (5) gespalten werden. Sie zerfallen ebenfalls gleichzeitig in zweierlei Weise. Es entsteht

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 97. — (2) JB. f. 1879, 489. — (3) Bull. soc. chim. [2] **36**, 306. — (4) Ann. Chem. **206**, 308. — (5) JB. f. 1877, 686.

nämlich einmal neben Kohlensäure das Salz einer Ketonsäure nach dem allgemeinen Ausdrucke :



gleichzeitig aber auch Essigsäure und eine zweibasische Säure :



In Betreff der Versuche sei auf die Originalabhandlung verwiesen; es mögen hier nur die allgemeinen Ergebnisse angeführt sein. 1) Auch bei der Zersetzung der Ester mehrwerthiger Acetosäuren durch Alkali wird der Betrag der Kohlensäurespaltung bei Anwendung verdünnterer Alkalilösungen größer, während derjenige der Spaltung in Essigsäure und zweibasische Säure umgekehrt bei Anwendung concentrirteren Alkali's wächst. 2) Die relativen Beträge beider Spaltungen sind an isomeren Estern nicht gleich. Die den Dialkylacetessigestern entsprechenden α-Alkylacetoester zweibasischer Säuren liefern unter gleichen Umständen beträchtlich weniger Kohlensäure und Ketonsäure, dagegen viel mehr Essigsäure und zweibasische Säure als die β-Acetoester.

R. Cowper (1) hat einen schon früher von Sobrero und Selmi (2) und dann von Gerhardt (3) beobachteten Körper untersucht, welcher bei der Einwirkung von *Alkohol* auf *Quecksilbernitrat* erhalten wird. Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 gelöst und die Lösung einige Tage stehen gelassen, bis die sal-

(1) Chem. Soc. J. **39**, 242; (2) JB. f. 1851, 507. — (3) Daselbst.

petrigen Dämpfe entweichen und die anfangs blaue Flüssigkeit farblos geworden ist. Man setzt dann 12 Thle. reinen Alkohol hinzu und erwärmt die Mischung, bis sich Krystalle abzuscheiden beginnen. Dann entfernt man die Flamme und läfst den Körper auskrystallisiren; die Krystalle werden abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper bildet sich auch aus Alkohol und Quecksilbernitrat in der Kälte. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether. Aus verdünnter Salpetersäure läfst er sich umkrystallisiren. Beim raschen Erhitzen auf 129 bis 130° zersetzt er sich unter Explosion, beim langsamen Erhitzen ohne Explosion und hinterläfst Quecksilberoxyd und Quecksilbernitrat. Seine Zusammensetzung ist $(C_2H_2Hg_3O_2)(NO_3)_2$. Kalilauge führt ihn in die *Base* $(C_2H_2Hg_3O_2)(OH)_2$ über. Mit oxals. Kali bildet sich das *Oxalat* $(C_2H_2Hg_3O_2)(C_2O_4)$. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Salpetersäure, Wasser, Schwefelquecksilber und Aethylensulfhydrat zerlegt.

Berthelot (1) erhielt eine Verbindung : *Aethylperoxyd*, $C_8H_{20}O_3$, als Er trockenen und stark ozonisirten Sauerstoff im langsamen Strome durch wasserfreien Aether leitete (2) und zwar so lange (während mehrerer Stunden), bis der Aether verdampft war. Es hinterbleibt der Körper als syrupartige Flüssigkeit, die bei — 40° krystallisirt, beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzt. Durch Wasser, womit sie mischbar ist, wird sie in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, Kaliumpermanganat giebt mit ihr in Berührung gebracht seinen ganzen Sauerstoff ab, Chromsäure wird von ihr in Ueberchromsäure verwandelt. Die Zerlegung mit Wasser giebt ein Mittel zur bequemen Beschaffung von *Wasserstoffsuperoxyd*, da man den entstandenen Alkohol durch vorsichtige Destillation, wobei dieser zuerst übergeht, wegschaffen kann.

C. Schorlemmer (3) hat gefunden, dafs *Glycol* beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf 100° in *Aethylenchlorid* übergeht.

(1) Compt. rend. **92**, 895; Bull. soc. chim. [2] **36**, 72. — (2) JB. f. 1863, 135. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 143.

H. Hübner und Lellmann (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Dijodpropylalkohol* $C_3H_5J_2 . OH$ fortgesetzt. Zur Darstellung dieses Körpers empfehlen Sie jetzt, 25 g gepulvertes Jod in 10 g Allylalkohol unter stetem Umrühren einzutragen. Die Vereinigung der beiden Substanzen geht unter Wärmeabgabe vor sich und nach einiger Zeit wird die Masse krystallinisch. Der Ueberschufs von Allylalkohol wird durch Abpressen zwischen Fliefspapier entfernt. Der Dijodpropylalkohol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und schmilzt bei 45° unter Zersetzung. Der früher bereits beschriebene *Monojodallylalkohol* $C_3H_4J . OH$ ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Er wird durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht verändert.

A. Breuer und Th. Zincke (3) stellen den von Henry (4) erhaltenen *Essigäther* des *Acetylcarbinols* nach folgender Methode dar. 8 Thle. wasserfreies Kaliumacetat werden mit 20 Thln. Alkohol erwärmt und in die heifse Flüssigkeit langsam 5 Thle. Monochloraceton eintropfen gelassen. Die Umsetzung geht rasch von statten; man erhitzt noch einige Zeit am Rückflufskühler, destillirt den Alkohol theilweise ab und zieht den Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser wiederholt mit Aether aus. Der letztere hinterläfst eine ölige braune Flüssigkeit, welche zur Entfernung der noch vorhandenen Salze im luftverdünnten Raume destillirt werden mufs, ehe man sie fractioniren kann. Man fängt beim Fractioniren die zwischen 171 bis 175° übergehenden Antheile gesondert auf; gleichzeitig erhält man Essigsäureäthyläther und eine bei 125 bis 135° siedende Flüssigkeit, vielleicht Mesityloxyd. Der Essigsäureäther des Acetylcarbinols ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche bei 172 bis 172,5° siedet, beim Aufbewahren sich gelblich färbt und eine saure Reaction annimmt. Der auf ganz analoge Weise aus 8 Thln. benzoës. Kalium, 20 Thln.

(1) Ber. 1881, 207. — (2) JB. f. 1880, 606. — (3) Ber. 1880, 637. (In den vorigen JB. nicht übergegangen.) — (4) JB. f. 1872, 456.

Alkohol und 4 Thln. Monochloraceton dargestellte *Benzoësäureäther des Acetylcarbinols* bildet in reinem Zustande farblose, lange, dicke, bei 23,5 bis 24° schmelzende Nadeln, welche in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Von kaltem Wasser wird er wenig, von heifsem leichter aufgenommen. Er siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 263 bis 264°, unter 80 bis 90 mm Druck bei 200 bis 201°, unter 50 bis 60 mm bei 189 bis 190°. Durch Oxydation des Acetylcarbinolacetats in alkalischer Lösung mit Kupfervitriol entsteht als Hauptproduct *Milchsäure*.

L. Henry (1) hat nach der Methode von Kutscheroff (2) den Propargyläther $CH \equiv CH . CH_2 . O . C_2H_5$ durch Bromquecksilber und Wasser in den *Aethyläther* des *Brenztraubenalkohols* $CH_3 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$ übergeführt. Letzterer ist eine farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,92 bei 18°. Noch besser geht der Essigsäureäther des Propargylalkohols durch dasselbe Reagens in das *Acetat* des *Brenztraubenalkohols* (3) über. Aus Propargylalkohol entsteht der *Brenztraubenalkohol* selbst, welcher später beschrieben werden wird.

G. Couttolenc (4) hat Versuche über die Verdampfung des *Glycerins* angestellt und kam dabei zu folgenden Resultaten: Das wasserhaltige Glycerin verliert nach 5 Stunden bei 90° auf dem Wasserbade das Wasser. In einer Stunde verdampfen bei derselben Temperatur 0,00317 g Glycerin pro qcm Oberfläche. Mit sinkender Temperatur nimmt diese Verdampfung rapide ab. Sie steigt, weil die Oberfläche vergröfsert wird, durch Zusatz von Sand. Bei der Verdampfung wasserhaltigen Glycerins ist die Menge des entweichenden Glycerins der Menge des vorhandenen Wassers proportional. Bei 90° kann man den Gehalt an Glycerin nicht genau bestimmen.

A. Werigo (5) hat durch *Oxydation* von *Glycerin* mit *Salpetersäure* eine syrupdicke, in Aether unlösliche *Säure* erhalten, welche Er für eine einbasische *Ketonsäure* $C_3H_4O_4$ hält

(1) Compt. rend. **93**, 421; Ber. 1881, 2272 (Ausz.). — (2) Ber. 188[illegible] 1540. — (3) JB. f. 1872, 456. — (4) Bull. soc. chim. [2] **36**, 133. — (5) Chem. Centr. 1881, 612.

Die *Kalium-*, *Baryum-*, *Calcium-* und *Bleisalze* derselben sind amorph und in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz* ist leicht zersetzbar.

S. Przybytek (1) hat die *Oxydationsproducte* des *Glycerins* mit *Salpetersäure*, welche sich unter folgenden Bedingungen bilden, untersucht. 1 Thl. Glycerin wird mit 2 Thln. Wasser und 2½ Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,37 zusammengemischt. Von diesem Gemenge bringt man 300 bis 400 g in enge dünnwandige Cylinder und läfst die letzteren 10 bis 14 Tage lang in Wasser bei circa 18° stehen, bis sich keine Gasbläschen mehr entwickeln. Werden die Cylinder später noch in Wasser von 25 bis 35° gestellt, so entwickeln sich noch einige Tage lang Gasbläschen. Das Reactionsproduct, welches eine farblose, deutlich nach Blausäure riechende Flüssigkeit bildet, wird mit Wasser verdünnt, mit Potasche gesättigt und fractionirt mit essigs. Blei gefällt. Zuerst scheidet sich das Salz der Oxalsäure, dann geringer Mengen von Traubensäure und Glycerinsäure aus, später von Traubensäure und Tartronsäure. Aufserdem findet sich unter den Oxydationsproducten *Mesoweinsäure* und eine amorphe, dickflüssige *Säure*, welche entweder die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$ besitzt, oder vielleicht ein Gemisch von Zuckersäure und Mannitsäure ist. Vgl. über diese Säure das folgende Referat.

Derselbe (2) hat einer anderen Mittheilung zufolge bei der *Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure* neben Glycerinsäure (Hauptproduct), Weinsäure, Mesoweinsäure und zuweilen auch Tartronsäure zwei neue Säuren erhalten, deren Zusammensetzung den Formeln $C_6H_{12}O_7$ und $C_6H_{10}O_8$ entspricht und welche beide amorphe Kalk-, Baryt-, Silber- und Bleisalze liefern. In der zweiten Mittheilung beschreibt er die letztere dieser Säuren näher. Dieselbe ist vielleicht mit der *Zuckersäure* identisch. Sie ist syrupartig, geruchlos und in Aether

(1) Ber. 1881, 2071 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **35**, 108 (Corresp.); vgl. das folgende Referat. — (2) Chem. Centr. 1881, 214, 612; vgl. das vorige Referat.

unlöslich. Ihr *Kalksalz* ist nur in heifsem Wasser genügend leicht löslich, an der Luft getrocknet löst es sich nur schwierig; es wird aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. Die wässerige Lösung liefert mit einer neutralen Lösung von essigs. Blei einen amorphen, sehr schwer löslichen Niederschlag, ebenso mit Silbernitrat; durch Zink und Cadmiumacetat erfolgt in concentrirten Lösungen eine amorphe, im Ueberschufs des Fällungsmittels lösliche Fällung.

P. van Romburgh (1) hat gefunden, dafs der Rückstand, welcher beim Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure (behufs der Darstellung von Ameisensäure) auf 140° bleibt, wesentlich aus dem *Diformin* des *Glycerins* besteht. Dasselbe wurde durch Ausziehen dieses Rückstandes mit Aether, Abdestilliren des Aethers und Destilliren der zurückgebliebenen Flüssigkeit bei 20 mm Druck erhalten. Hierbei ging die Hauptmenge bei 165 bis 178° über und bestand der bei 165 bis 170° destillirende Theil hauptsächlich aus dem *Diformin*, $C_3H_5(OH)(OCOH)_2$. Letzteres wird durch nochmalige Destillation gereinigt und bildet eine farblose, neutrale, unter 20 bis 30 mm Druck bei 163 bis 166° siedende Flüssigkeit, welche löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist. Es hat einen zuerst bittern, dann sauren Geschmack. Sein spec. Gewicht beträgt 1,304 bei 15°. Von Wasser wird es in Glycerin und Ameisensäure zerlegt. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt es bei der Destillation in Kohlensäure, Wasser und *Ameisensäureallyläther* (2). Der Siedepunkt des letzteren wurde bei 84° gefunden, das spec. Gewicht 0,937 bei 17°. Wird das Diformin mit 5 Thln. Glycerin auf 220° erhitzt, so entsteht zuerst Kohlensäure vermischt mit 20 Proc. Kohlenoxyd, bei steigender Temperatur immer mehr, endlich mehr als 90 Proc. Kohlenoxyd; das Destillat enthält fast nur Allylalkohol. Beim Erhitzen des Diformins mit Oxalsäure entsteht kein Triformin, sondern Kohlensäure und Ameisensäure. van Romburgh nimmt an, dafs das Diformin des Glycerins und nicht — wie allgemein

(1) Compt. rend. **93**, 847. — (2) JB. f. 1868, 450.

behauptet wird — das Monoformin das Zwischenproduct bei der Darstellung der Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure ist.

A. Étard (1) erhielt bei der Destillation von *Glycerin* mit *Salmiak* neben einer mit Wasserdampf flüchtigen, bei 175° siedenden chlorhaltigen Substanz und Säuren eine Base von der Formel $C_6H_{10}N_2$, welche Er als *Glycolin* bezeichnete. Das *salzs. Salz* derselben, $C_6H_{10}N_2 . HCl$, krystallisirt in aus Nadeln bestehenden Warzen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Jodäthyl verwandelt die Base bei 100° in die *Jodäthylverbindung* $C_6H_{10}N_2 . C_2H_5J$, welche citronengelbe, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether wenig lösliche Nadeln bildet. Durch Oxydation der Base mit Salpetersäure werden Kohlensäure und Blausäure erhalten.

W. Markownikoff (2) hat Seine (3) Untersuchungen über das aus Glycerin entstehende *Dichlorhydrin* (4) und das daraus erhaltene *Dichloraceton* (5) ausführlich mitgetheilt. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Glycerin und Eisessig entsteht nur *ein* Dichlorhydrin, [CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl], neben Acetylverbindungen desselben. Dieses Dichlorhydrin ist mit dem aus Epichlorhydrin gebildeten identisch und zeigt eine ölartige Flüssigkeit von 1,383 spec. Gewicht bei 0° und 1,367 bei 19°. Bei 19° löst es sich in 9 Thln. Wasser. Mit Steigerung der Temperatur vergröfsert sich die Löslichkeit, so dafs bei 72° nur 6 Thle. Wasser zur völligen Auflösung nöthig sind. Durch Salze wird es aus seinen wässerigen Lösungen ausgeschieden; Chlorcalcium löst sich in ihm zum Theil auf. Sein Dampf greift bei der Destillation etwas den Kork an. Bei 765 mm B. und Versenken der ganzen Quecksilbersäule in den Dampf siedet es bei 175,8 bis 176,3°. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in Dichloraceton, CH_2Cl-CO-CH_2Cl, über. Um das letztere zu isoliren, wird das Rohproduct in ätherischer Lösung mit einer concentrirten

(1) Compt. rend. 92, 795. — (2) Ann. Chem. 208, 349. — (3) JB. f. 1873, 324. — (4) JB. f. 1870, 472. — (5) JB. f. 1871, 521.

Lösung von saurem schwefligs. Natrium geschüttelt und die erhaltene Verbindung von Dichloraceton mit Natriumdisulfit abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Letztere wird dann mit wenig Wasser übergossen, darüber Aether geschichtet und nach und nach eine Lösung der entsprechenden Menge Soda hinzugesetzt. Nach jedem Zusatz von Sodalösung wird die Mischung umgeschüttelt und die ätherische Lösung sofort abgegossen. Man trocknet die letztere mit Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und läfst den Rückstand über Schwefelsäure im Vacuum stehen, worauf derselbe zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das so gewonnene Dichloraceton wird dann mit wenig Aether gewaschen und aus diesem umkrystallisirt. Es krystallisirt in rhombischen, bei 45° schmelzenden Tafeln und siedet bei 167,5 bis 168° (corr. bei 172,3 bis 172,8°) ohne Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es aber schon flüchtig. In Wasser ist es ziemlich, besonders beim Erwärmen löslich, leicht in Alkohol uud Aether. Seine wässerige Lösung verändert sich leicht durch ätzende und kohlens. Alkalien und sogar, wie es scheint, durch neutrales schwefligs. Natrium. Die Dämpfe des Dichloracetons haben einen aufserordentlich ätzenden Geruch und verursachen eine Entzündung der Schleimhäute. Die Verbindung des Dichloracetons mit saurem schwefligs. Natrium ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus demselben mit $2^1/_2$ Mol. H_2O in langen, vierseitigen Prismen.

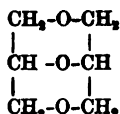
Wird nach E. Reboul (1) ein Gemenge von gleichen Theilen *Triäthylamin* und *Epichlorhydrin* im Wasserbade erwärmt, so entsteht *Oxallyltriäthylammoniumchlorid*, $[C_3H_5O, (C_2H_5)_3]\equiv N\text{-}Cl$, welches einen dicken, nicht krystallisirenden Syrup bildet. Das *Platindoppelsalz*, $[(C_3H_5O)(C_2H_5)_3 . NCl]_2PtCl_4$, ist leicht in Wasser und heifsem 85 procentigem Alkohol löslich, unlöslich in absolutem Alkohol und krystallisirt in orangegelben Nadeln. Das *Sulfat* und das *Nitrat* bilden zerfliefsliche, auch in absolutem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Die *Base* selbst,

(1) Compt. rend. **93**, 423.

s dem Chlorhydrat mit Silberoxyd erhalten, ist ein dicker, ark basischer Syrup.

Nach B. Tollens und A. Loe (1) wird der *Glycerinäther* (2) ichter in größerer Menge erhalten, wenn man Glycerin it 2 Proc. Salmiak bei höherer Temperatur destillirt, das wischen 220 und 270° (Thermometer in der Flüssigkeit) Uebergehende mit Potasche neutralisirt und mit Wasserdampf übertreibt. Auf Zusatz von Potasche zu dem Destillat scheidet sich ine Oelschicht ab, aus welcher nach dem Trocknen mit ersterer in bei 170 bis 173° übergehendes Product von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ erhalten werden kann. Der so bereitete Glycerinäther ist mit Wasser mischbar. Er reducirt alkalische Kupferlösung wenig, wird jedoch in eine stark reducirende Substanz verwandelt, wenn man ihn vorher mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Natriumamalgam verwandelt den Glycerinäther a ein nach Aceton riechendes Product, welches bei 58 bis 70° iedet.

R. D. Silva (3) beschreibt den *Glycerinäther* (4) als eine arblose, fast geruchlose, bei 169 bis 171° siedende, in Wasser, lkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1453 bei 0°. Die Constitution wird durch die Formel:



sgedrückt, weil er durch gasförmige Jodwasserstoffsäure bei in Glycerin und Isopropyljodid übergeht. Aus *Epichlorhydrin* entsteht mit Jodwasserstoff unter starker Wärmeentwicklung und Jodausscheidung Normalpropylchlorid neben etwas ormalpropyljodid. Als Nebenproduct entsteht bei der Darstellung des Glycerinäthers eine unangenehm riechende, bei 190° dende Substanz vom spec. Gewicht 1,081 bei 0°.

(1) Ber. 1881, 1946. — (2) JB. f. 1871, 399; f. 1872, 326; f. 1874, 8. — (3) Compt. rend. 93, 418. — (4) Vgl. das vorhergehende Referat.

J. A. Le Bel (1) erhielt durch Vergähren des optisch-inactiven, aus Glycerin dargestellten *Propylglycols* (2) mit Bacterium termo nach links drehendes Propylglycol (— 4°35′ bis — 1°15′ für 0,22 m) neben Propionsäure und Milchsäure. Das aus dem activen Propylglycol erhaltene *Propylenoxyd*, welches bei 35° siedet, ist ebenfalls activ und zwar + 1°10′ für 0,22 m.

D'Otreppe du Bouvette (3) fand, dafs Chlor mit *tertiärem Butylalkohol (Trimethylcarbinol)* im Sonnenlichte *tertiäres Butylchlorid, Pseudobutylenchlorür* vom Siedepunkte 106 bis 109° und andere, bis jetzt nicht rein erhaltene Chlorproducte liefert.

A. Freund (4) fand, dafs die Rückstände der *Schizomycetengährung* des *Glycerins* (5) *Trimethylenalkohol* (6) enthalten. Letzterer, aus diesen Rückständen nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Destillation mit Wasserdampf oder direct erhalten, siedet bei einem Druck von 736 mm constant bei 216 bis 216,5° (Thermometer ganz im Dampf). Das spec. Gewicht wurde bei 18,6° = 1,0536 gegen Wasser von 4° gefunden. Der Siedepunkt des *Trimethylenchlorids* (7) wurde zu 119,5° unter einem Druck von 740 mm und das spec. Gewicht 1,1896 bei 17,6° gegen Wasser von 4° beobachtet. Das *Trimethylenbromid* (8) siedete unter einem Druck von 731 mm bei 164,5 bis 165,5 und zeigte bei 17,6° ein spec. Gewicht von 1,9228 gegen Wasser von 4°. *Trimethylenjodid* ist eine schwere, bei 227° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit. Unter einem Druck von 170 mm siedet sie bei 168 bis 170° und zeigt bei 19° ein spec. Gewicht von 2,5631 gegen Wasser von 4°. Die Ausbeute an Trimethylenalkohol beträgt 10 bis 27 Proc.

L. Henry (9) theilt mit, dafs durch Erhitzen von *Monobromallylbromid* mit dem dreifachen Volumen Wasser auf 130° *Monobromallylalkohol*, C_3H_4BrOH, wahrscheinlich $CH_2 . CBr = CH_2OH$ gebildet wird. Der Alkohol siedet bei 152° unter einem Druck von 776 mm.

(1) Compt. rend. **92**, 843. — (2) JB. f. 1879, 496. — (3) Bull. Acad. Belg. [3] **2**, Nr. 12. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 671. — (5) JB. f. 1877, 1019. — (6) JB. f. 1871, 408. — (7) Normalpropylenchlorid, JB. f. 1873, 321. — (8) JB. f. 1871, 407. — (9) Ber. 1881, 404.

Derselbe (1) theilt mit, dafs bei der Einwirkung von *unterchloriger Säure* auf *Propargylmethyl-* oder *äthyläther* sich stets 1 Mol. der letzteren und 2 Mol. ClOH zu einem schweren, in Wasser kaum löslichen, bald schwarz werdenden Oel vereinigen. Den so entstandenen Verbindungen giebt Er die Formeln $(O.CH_3)-CH_2-CCl_2-CH(OH)_2$ und $(O.C_2H_5)-CH_2-CCl_2-CH(OH)_2$.

A. Semljanitzin (2) hat Seine (3) Untersuchung über *Allylmethylpropylcarbinol* ausführlich mitgetheilt.

R. Rjabinin (4) theilte Seine (5) Beobachtungen über den *Methyläther* und den *Aethyläther* des *Diallylcarbinols* ausführlich mit.

A. Smirensky (6) hat das *Diallyläthylcarbinol* in analoger Weise wie das Diallylpropylcarbinol (7) dargestellt und giebt an, dafs es eine farblose, bei 175 bis 176° (743,5 mm B.) siedende Flüssigkeit bildet, welche bei 0° das spec. Gewicht 0,8776 und bei 17° das spec. Gewicht 0,8637 hat. Bei der Oxydation wurden Oxalsäure und das Salz einer nicht näher untersuchten Säure erhalten.

W. Lebedinsky (8) hat durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf *Diisopropylketon* (9) das *Allyldiisopropylcarbinol*, $C_{10}H_{20}O$, dargestellt. Dasselbe ist eine farblose, bei 169 bis 171° siedende, etwas nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Es ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben, löslich in Aether und Alkohol. Mit Brom vereinigt es sich in ätherischer Lösung zu einem *Bromid* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}Br_2O$, welches sich allmählich unter Abscheidung von Bromwasserstoff zersetzt. Durch Oxydation des Allyldiisopropylcarbinols mit Kaliumpermanganat entsteht neben einem Oel (wahrscheinlich Isobutyron), Buttersäure (wahrscheinlich Isobuttersäure) und Oxalsäure eine mit Wasserdampf nicht flüch-

(1) Compt. rend. **92**, 388; Ber. 1881, 2262 (Ausz.). — (2) J. pr. Chem. [2] **23**, 263. — (3) JB. f. 1880, 610. — (4) J. pr. Chem. [3] **23**, 269. — (5) JB. f. 1880, 610. — (6) Ber. 1881, 2688 (Ausz.). — (7) JB. f. 1879, 493. — (8) J. pr. Chem. [2] **23**, 22. — (9) JB. f. 1874, 531; f. 1876, 492.

tige, syrupförmige Säure, deren Salze in Form von Krusten erhalten wurden. Das *Silbersalz* hatte die Zusammensetzung $C_9H_{17}AgO_3$, das *Baryumsalz* $(C_9H_{17}O_3)_2Ba$. Der Säure, welche *β-Diisopropyläthylenmilchsäure* genannt wird, wurde die Constitutionsformel $[(CH_3)_2CH]_2=C(OH)-CH_2 . CO_2H$ gegeben.

S. Przybytek (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Oxydation* des *Erythrits* ausführlicher mitgetheilt.

Derselbe (3) beobachtete, daſs beim Durchleiten von trockener Salzsäure bei 120 bis 130° durch geschmolzenen *Erythrit* oder besser beim Erhitzen des letzteren mit einem Ueberschuſs von bei 0° gesättigter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 120 bis 130° das von De Luynes erhaltene *Dichlorhydrin* des *Erythrits* (4) entsteht, welches weiſse, federförmige, in Aether lösliche, bei 124 bis 125° schmelzende Krystalle bildet.

W. Markownikoff und J. Kablukoff (5) berichteten über die Darstellung eines *Hexylglycerins* von der Formel $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$. Als Ausgangsmaterial für dasselbe diente das von Crow (6) durch Reduction des Allylacetons dargestellte *Butallylmethylcarbinol*, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$. Dasselbe wurde mit einem Ueberschuſs von Essigsäureanhydrid einen Tag lang bis zum schwachen Sieden erwärmt und dann mit Sodalösung gewaschen. Der erhaltene Aether, welcher bei 157 bis 158° siedet, wurde mit Eisessig verdünnt, unter Abkühlung mit Brom bis zur Färbung und etwas Essigsäureanhydrid versetzt und endlich mit einem Ueberschuſs von essigs. Silber in einem zugeschmolzenen Kolben auf 120° erhitzt. Nach beendigter Reaction wurde vom Jodsilber abfiltrirt, aus dem Filtrat der gröſste Theil der Essigsäure abdestillirt, der Rest mit Soda gewaschen und das gebildete *Triacetin* unter einem Druck von 100 mm destillirt.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **27**, 145; vgl. Chemikerzeit. 1881, 439 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **35**, 108 (Corresp.). — (2) JB. f. 1880, 611. — (3) Ber. 1881, 2072 (Ausz.). — (4) JB. f. 1864, 498. — (5) Ber. 1881, 1711 (Ausz.); vgl. JB. f. 1880, 611. — (6) JB. f. 1877, 627.

Es bildet eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 280 bis 285° siedet. Durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd am Rückflufskühler, bis das letztere in Lösung geht, Entfernen des Blei's durch Schwefelwasserstoff, Erhitzen des Filtrats auf dem Wasserbade und Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure wird das Glycerin erhalten. Es ist sehr dickflüssig, farblos, unlöslich in Aether, löslich in einem Gemenge von Aether und Alkohol, siedet unter einem Druck von 10 mm bei 181° und besitzt einen bittersüfsen Geschmack. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht ein Hexylen.

O. Hecht und Fr. Iwig (1) erhielten bei der Oxydation von *Mannit* mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung Ameisensäure, Oxalsäure, etwas Weinsäure und einen die Fehling'sche Lösung leicht reducirenden Zucker. Die von Pabst (2) beobachtete *Dioxyisocitronensäure* wurde nicht erhalten.

A. Wurtz (3) stellte durch Reduction des *Dialdans* (4) mit Natriumamalgam den *Dialdanalkohol*, $C_8H_{16}O_3$ = CH_3-CH-CH_2-CH-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH), dar. Derselbe bildet
(die beiden CH durch O verbunden: └──O──┘)
anfangs eine dicke, bei 160 bis 175° (unter 20 mm Druck) siedende Masse, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aether und schmelzen bei 49 bis 53°. Das reine Product siedet bei 162 bis 165° unter 10 mm Druck. Essigsäureanhydrid liefert eine *Acetylverbindung*, $C_8H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$, welche unter einem Druck von 20 mm bei 158 bis 160° siedet. Salpetersäure wirkt heftig auf den Dialdanalkohol ein. Phosphorchlorid erzeugt ein dickes, farbloses Chlorid. Die wässerige Lösung von Alkohol reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

(1) Ber. 1881, 1760. — (2) JB. f. 1880, 611. — (3) Compt. rend. 92, 1371. — (4) JB. f. 1876, 484.

Aromatische Alkohole.

Nach R. Meyer (1) wird der *Benzylalkohol* (2) am besten durch Schütteln von 10 Thln. Benzaldehyd mit einer Lösung von 9 Thln. Aetzkali in 6 Thln. Wasser bis zur bleibenden Emulsion dargestellt. Nach einigem Stehen erstarrt das Ganze zu einem benzoës. Kali enthaltenden Krystallbrei. Man fügt soviel Wasser hinzu, als zur Auflösung der Krystalle erforderlich ist, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus und unterwirft die ätherische Lösung der Destillation, wobei nach dem Aether der Benzylalkohol übergeht (Ausbeute 92 Proc. der theoretischen). Der *Siedepunkt* des Benzylalkohols (corr.) wurde bei 204° gefunden. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4 Thle. des Alkohols. Letzterer verbindet sich mit Chlorcalcium langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen zu einer krystallinischen Masse. Durch festes Kali scheint er angegriffen zu werden unter Bildung eines hochsiedenden Körpers.

A. Breuer und Th. Zincke (3) erhielten durch Oxydation von *Benzoylcarbinol* (4) in alkalischer Lösung mit Kupfervitriol unter Bildung von Kupferoxydul als Hauptproduct *Mandelsäure*, daneben *Benzoësäure* und *Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure)*. Der von Ihnen näher untersuchte *Mandelsäure-Methyläther* ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol in kleinen farblosen, glänzenden, bei 47 bis 49° schmelzenden Blättchen.

F. Hatton und W. R. Hodkinson (5) fanden, daſs bei der Reduction von *Zimmtalkohol* (6) mit Natriumamalgam und viel Wasser wesentlich *β-Phenylpropylalkohol* (7) entsteht. Hingegen wird der Zimmtalkohol durch wenig Wasser und 15 procentiges Natriumamalgam in Styrol und Methylalkohol verwandelt.

A. Zagoumeny (8) hat Seine (9) Untersuchungen über

(1) Ber. 1881, 2394. — (2) JB. f. 1853, 510. — (3) Ber. 1880, 635 (Im vorigen JB. vergessen.) — (4) JB. f. 1877, 540. — (5) Chem. Soc. J. **39**, 319; Ber. 1881, 1714 (Ausz.). — (6) JB. f. 1850, 517. — (7) JB. f. 1873, 400; f. 1876, 911. — (8) Ber. 1881, 1402 (Ausz.); Chem. Centr. 1881, 150 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **36**, 560 (Corresp.). — (9) JB. f. 1880, 467.

Benzpinakon und *Benzpinakolin* fortgesetzt. Zur Darstellung des Benzpinakons werden 1 Thl. Benzophenon, 29 Thle. Zinkspähne, 8 Thle. Eisessig und 2 Thle. Wasser $^1/_4$ Stunde unter Umschwenken mäfsig erhitzt, von den ausgeschiedenen Pinakonkrystallen abgegossen und erkalten gelassen. Von den Krystallen wird die Flüssigkeit auf das Zink zurückgegossen und wieder erwärmt und so fort, bis sich kein Benzpinakon mehr ausscheidet, aufser auf Wasserzusatz. Die Ausbeute beträgt 92 Proc. der theoretischen Menge. Das Benzpinakon schmilzt bei 168°. 1 Thl. desselben löst sich in 11,5 Thln. siedender Essigsäure, 26 Thln. siedendem Benzol und 39 Thln. siedendem Alkohol. Aus letzterem läfst es sich nicht ohne allmähliche Umwandlung in Benzpinakolin umkrystallisiren. Das Benzpinakolin wird durch Auflösen von 1 Thl. Benzpinakon in 14 Thln. Eisessig, tropfenweisen Zusatz von starker Salzsäure zu der heifsen Lösung und Zusatz von Wasser in theoretischer Menge erhalten. 1 Thl. desselben löst sich in 82 Thln. siedendem Alkohol und 10 Thln. siedender Essigsäure und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln, welche bei 181° schmelzen. Werden 7,3 g Benzpinakolin in eine heifse Lösung von 10 g Kalihydrat in 70 bis 80 g Alkohol allmählich eingetragen und nach 20 Minuten langem Erhitzen mit 2 Vol. Wasser versetzt, so entsteht neben Benzoësäure *Triphenylmethan* (1) (Ausbeute theoretisch); 1 Thl. desselben löst sich in 3 Thln. siedendem Alkohol. *Tetraphenyläthan* (2) entsteht, wenn man eine heifse Lösung von 1 Thl. Diphenylcarbinoläther in 15 bis 17 Thln. Eisessig mit 1 bis 2 Thln. Zinkspähnen und 20 bis 30 Tropfen starker Salzsäure versetzt.

Im Gegensatz zu den Angaben von Linnemann (3), welcher den *Essigsäure-Benzhydroläther* als eine bei —15° nicht erstarrende Flüssigkeit beschreibt, erhielt C. Vincent (4) den letzteren in orthorhombischen Prismen, sowohl beim Arbeiten nach der Linnemann'schen Vorschrift, als nach der-

(1) JB. f. 1874, 442. — (2) JB. f. 1875, 290; f. 1876, 421, 430. — (3) JB. f. 1863, 537; f. 1865, 551 f. — (4) Bull. soc. chim. [2] 35, 304.

$(-C_{10}H_6-C_{10}H_6-)=O$ (1). Der *α-Naphtyläther* ist wenig in kaltem Alkohol oder Eisessig, reichlich in den heifsen Lösungsmitteln, auch in heifsem Benzol und Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in Blättern, welche bei 110° schmelzen. Aus Ligroïn wird er in compacten Krystallen erhalten, aus einem Gemenge von Aether und Alkohol in dicken, rhombischen, lebhaft glänzenden Tafeln. Er geht bei der Destillation unverändert über. Durch reine concentrirte Schwefelsäure färbt er sich schwach gelb. Verdunstet man eine ätherische Lösung von 1 Mol. α-Naphtyläther und 2 Mol. Pikrinsäure, so entstehen schön morgenroth gefärbte, büschelförmig gruppirte Prismen oder, bei rascher Krystallisation, Blättchen oder Täfelchen der *Pikrinsäureverbindung* des *α-Naphtyläthers*, $(C_{10}H_7)_2O + 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche bei 114,5 bis 115° schmelzen. Das *α-Dinaphtylenoxyd* schmilzt nach Merz und Weith bei 182 bis 182,5° und ist in reinem Zustande weifs. Beim Vermischen seiner Lösung in Benzol mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol entsteht eine in schön rothen, bei 173° schmelzenden Prismen krystallisirende Pikrinsäureverbindung von der Zusammensetzung $(-C_{10}H_6-C_{10}H_6-)=O\,.\,2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Wird durch α-Naphtol, welches am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt ist, trockene Salzsäure geleitet, so entsteht ebenfalls ein Gemenge von α-Naphtyläther und α-Dinaphtylenoxyd. Letzteres wird fast ausschliefslich durch mehrstündiges Kochen von α-Naphtol am Rückflufskühler gebildet. Bei vierzigstündigem Erhitzen von α-Naphtol im geschlossenen Rohr auf 350 bis 400° entstand Wasser, Naphtalin und Dinaphtylenoxyd : $3\,C_{10}H_7\,.\,OH = 2\,H_2O + C_{10}H_8 + C_{20}H_{12}O$. — Ganz analog verhält sich das β-Naphtol. Wird dasselbe mit 2 Thln. Chlorzink auf 180 bis 220° erhitzt, so entsteht *β-Naphtyläther* (*β-Dinaphtyläther* nach Merz und Weith) $(C_{10}H_7[\beta])_2O$. Derselbe Körper wird auch gebildet, wenn man durch siedendes β-Naphtol Salzsäure leitet. Wird letzteres 10 bis 12 Stunden hindurch am Rückflufskühler gekocht, so entsteht ein Gemenge von β-Naphtyläther und *β-Dinaphtylenoxyd*

(1) Knecht und Unzeitig, JB. f. 1880, 689.

(-$C_{10}H_6$-$C_{10}H_6$[β]-)O. Durch dreifsigstündiges Erhitzen auf 350 bis 400° im geschlossenen Rohr wurde das β-Naphtol kaum verändert; es entstand nur wenig β-Dinaphtylenoxyd. Der *β-Naphtyläther* ist wenig in kaltem, besser in heifsem Alkohol oder Eisessig, reichlicher in Benzol oder Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in grofsen, silberglänzenden Blättchen, die bei 105° schmelzen. Er destillirt unzersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er gelöst; beim Stehen wird diese (gelbe) Lösung blafs, beim Erwärmen aber wieder gelb und schliefslich braun. Vermischt man eine warme ätherische Lösung von β-Dinaphtyloxyd mit Pikrinsäure, so entstehen beim Erkalten kleine orangefarbene, bei 122 bis 122,5° schmelzende Prismen. — Das *β-Dinaphtylenoxyd* (1) ist wenig in Alkohol, kaltem Eisessig und Benzol, leicht in kochendem Benzol löslich und krystallisirt in farblosen, silberglänzenden, bei 161° schmelzenden Blättchen. Es destillirt unzersetzt. Mit frisch destillirter Schwefelsäure liefert es eine hellrothe Lösung, welche purpurroth, violett, blau und endlich braun wird. Mit Pikrinsäure in Benzol liefert es eine rothe, bei 170 bis 171° schmelzende *Pikrinsäureverbindung*, $C_{20}H_{12}O . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$.

W. Städel (2) hat in Gemeinschaft mit Ph. Hoffmann, Göbel, M. A. Merkin, Fr. Fikentscher und L. Schwab einige neue *Aether von Phenolen* dargestellt und auf diese, so wie auf schon bekannte Aether von Phenolen die Einwirkung einer *Salpetersäure* vom spec. Gewicht 1,5 bei 0° oder wenige Grade darüber studirt. I) *Aethyl-p-kresyläther* (3) liefert *Dinitro-p-kresol* (Schmelzpunkt 84°) (4), Aethylnitrat und *Dinitroäthyl-p-kresyläther* (Schmelzpunkt 75°). Letzterer, sowie der entsprechende Methyläther gehen durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das bei 166° schmelzende *Dinitrotoluidin* (5) über. II) *Aethyl-o-kresyläther* ist eine farblose, angenehm riechende, bei 180 bis 181° siedende Flüssig-

(1) Knecht und Unzeitig, JB. f. 1880, 690. — (2) Ber. 1881, 898. — (3) JB. f. 1869, 457. — (4) JB. f. 1869, 454; f. 1870, 764; f. 1874, 755. — (5) JB. f. 1870, 580.

keit vom spec. Gewicht 0,97123 bei 5°. Er geht mit Salpetersäure in *Mononitroäthyl-o-kresyläther* (Schmelzpunkt 71°), *Dinitroäthyl-o-kresyläther* (Schmelzpunkt 51°) und wenig *Dinitro-o-kresol* (Schmelzpunkt 82°) über. Der Mononitroäthyl-o-kresyläther wird durch alkoholisches Ammoniak bei 180 bis 200° nicht angegriffen, durch Salpetersäure wird er in den Dinitroäthyl-o-kresyläther verwandelt. Dieser letztere Körper liefert mit alkoholischem Ammoniak ein neues *Dinitro-o-toluidin*, welches kaum in Alkohol, schwer in Toluol löslich ist und daraus in gelben Säulen oder breiten langen Tafeln von blauem Flächenschimmer, welche bei 208° schmelzen, krystallisirt. Die Constitution desselben ergiebt sich daraus, dafs es durch salpetrige Säure in das unsymmetrische *Dinitrotoluol* verwandelt wird, welches auf dieselbe Weise auch aus dem bei 166° schmelzenden Dinitrotoluidin (s. o.) entsteht. Das genannte Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[5]}CH_{3[1]}$, krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in bei 92 bis 93° schmelzenden Nadeln, aus Ligroïn in kleinen Säulchen, welche sich in sehr charakteristischer Weise zu langen Ketten an einander legen. Mit Benzol geht das Dinitrotoluol eine Verbindung ein, welcher die Formel $C_7H_6(NO_2)_2 + C_6H_6$ zukommt, und die in grofsen, wohlausgebildeten Säulen mit doppeltschiefen Endflächen krystallisirt. Sie verliert an der Luft das Benzol und verwittert stark. Durch Chromsäure wird das Dinitrotoluol glatt zu gewöhnlicher *Dinitrobenzoësäure* (1) oxydirt. III) *Aethylen-o-kresyläther*, $C_2H_4=[CH_3 . C_6H_4 . O-]_2$, bildet weifse glänzende, seideglänzende Blättchen, welche bei 79° schmelzen und schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich sind. IV) *Benzylphenyläther* (2) liefert mit Salpetersäure bei 198° schmelzenden *Trinitrobenzylphenyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}\text{-}CH_2\text{-}O_{[1]}\text{-}C_6H_3(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$, woraus mit alkoholischem Ammoniak schon bei niederer Temperatur *p-Nitrobenzylalkohol* (Schmelzpunkt 91°) (3) und *α-Dinitroanilin* (Schmelzpunkt 174°) (4) entsteht. V) *Ben-*

(1) JB. f. 1870, 688. — (2) JB. f. 1872, 385. — (3) Vgl. JB. f. 1867, 671. — (4) JB. f. 1874, 729.

zyl-o-kresyläther, CH_3-C_6H_4-O-CH_2-C_6H_5, bildet ein farbloses, allmählich gelb werdendes dickflüssiges Oel, das in der Kälte nicht erstarrt, einen lauchartigen Geruch besitzt und bei 285 bis 290° siedet. Durch Salpetersäure wird es in *Trinitrobenzyl-o-kresyläther* (Schmelzpunkt 145°) verwandelt, welcher durch alkoholisches Ammoniak schon bei niederer Temperatur in p-Nitrobenzylalkohol und das oben genannte, bei 208° schmelzende Dinitrotoluidin übergeht. VI) *Benzyl-p-kresyläther* scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung entweder in weifsen, seideglänzenden Blättchen, oder in wohlausgebildeten, durchsichtigen Säulen ab. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich und schmilzt bei 41°. Mit Salpetersäure liefert er *Dinitro-p-kresol* (Schmelzpunkt 84°) und einen Körper, welchen Städel als *p-Nitrobenzylnitrat*, $(NO_2)_{[4]}.C_6H_4.CH_{2[1]}$-O-$NO_2$ betrachtet, weil er durch Oxydation in p-Nitrobenzoësäure übergeht. Auch wird er beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von Salpetersäure zersetzt. VII) *Methyl-α-naphtyläther*, $C_{10}H_7.O.CH_3$, ist eine farblose, bei 258° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0974 bei 15°. Er geht durch Salpetersäure in den bei 128° schmelzenden *Trinitromethyl-α-naphtyläther* über. VIII) *Aethyl-α-naphtyläther* wird durch Salpetersäure in den bei 148° schmelzenden *Trinitroäthyl-α-naphtyläther* verwandelt. Derselbe liefert ebenso wie der Trinitromethyl-α-naphtyläther mit alkoholischem Ammoniak bei gelindem Erwärmen ein *Trinitro-α-naphtylamin*, welches in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus Toluol in kleinen gelben Blättchen krystallisirt, welche bei 264° unter Zersetzung zu schmelzen scheinen. IX) *Methyl-β-naphtyläther* krystallisirt aus Alkohol in schönen grofsen, seideglänzenden, bei 72° schmelzenden Blättchen. Durch Salpetersäure geht er in den bei 213° schmelzenden *Trinitromethyl-β-naphtyläther* über. X) *Aethyl-β-naphtyläther* bildet mit Salpetersäure *Trinitroäthyl-β-naphtyl-* $C_{10}H_4(NO_2)_3$-OC_2H_5, der bei 186° schmilzt. Durch alkoholisches Ammoniak werden die beiden zuletzt genannten Nitroäther in ein *Trinitro-β-naphtylamin* umgewandelt, welches in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus Toluol in gelben

Nadeln krystallisirt, die bei 266° sich, ohne Schmelzung zu zeigen, schwarz färben. Aus beiden Trinitronaphtylaminen entsteht mit salpetriger Säure dasselbe bei 210° schmelzende *Trinitronaphtalin*. XI) *Benzyl-β-naphtyläther*, $C_{10}H_7O-CH_2-C_6H_5$, zeigt weiſse glänzende, bei 99° schmelzende Blättchen.

M. Nencki und N. Sieber (1) sowie M. Nencki und W. Schmid (2) haben das Verhalten von *Phenolen* gegen *Säuren* der *Fettreihe* in Gegenwart von Chlorzink untersucht. I. Wird ein Gemenge von 5 g *Ameisensäure*, 15 g *Phenol* und 20 g Chlorzink am Rückfluſskühler etwa eine Stunde auf 140 bis 150° erhitzt, bis die Schmelze eine tief gelbrothe Farbe angenommen hat, so entsteht ein Product, welches die Eigenschaften des *Aurins* zeigt. — II. Als *Resaurin* wird ein Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_6 = [-C_6H_3(OH)-O-]=C=[=(C_6H_3(OH)_2)_2]$ bezeichnet, welcher am reichlichsten durch etwa einstündiges Erhitzen von 1 Thl. Ameisensäure, 2 Thln. Resorcin und 2 Thln. Chlorzink am Rückfluſskühler auf 140 bis 145° erhalten wird. Aus der erkalteten Schmelze scheidet er sich auf Zusatz von Wasser ab und wird durch Auswaschen und wiederholtes Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol, bis die verdünnte alkalische Lösung keine oder nur eine sehr schwache Fluorescenz zeigt, gereinigt. Er bildet ein hell ziegelrothes, stark hygroskopisches, amorphes Pulver, welches sich in Alkalien mit gelbrother Farbe auflöst. In Aether, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist er wenig, in Alkohol leicht löslich. Er soll mit dem von A. Claus und Andreae (3) aus Oxalsäure und Resorcin erhaltenen, als *Diresorcinketon* bezeichneten Körper identisch sein. — III. *Orcin* giebt mit *Ameisensäure* und Chlorzink ein dem Resaurin ganz ähnliches Product. — Wird *Essigsäure* mit *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Orcin*, *Pyrogallussäure* u. s. w. in Gegenwart von Chlorzink auf 145 bis 150° erhitzt, so entstehen unter Bildung von Wasser *Oxyacetophenone* (*Resacetophenon*, *Chinacetophenon* u. s. w.), welche meistentheils in

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 147, 537; Ber. 1881, 677 (Ausz.) und 1566 (Ausz.). — (2) J. pr. Chem. [2] **23**, 546; Ber. 1881, 1567 (Ausz.). — (3) JB. f. 1877, 561.

Wasser schwer lösliche, gut krystallisirende und beständige Verbindungen sind. Dieselben gehen durch weitere Wasserentziehung und darauffolgende Condensation in Farbstoffe über.

IV. Aus *Phenol* und *Essigsäure* gelang es nicht ein Oxyacetophenon darzustellen. Jedoch liefert ein Gemenge von 1 Thl. Phenol mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. Chlorzink beim Kochen einen rothen, amorphen, unbeständigen *Farbstoff*, welcher sich in Säuren mit gelblicher, in Alkalien mit schön himbeerrother Farbe auflöste. Ihm scheint die Formel $C_{16}H_{12}O_3$ zuzukommen.

V. *Resacetophenon* wird am zweckmäſsigsten durch Erhitzen erhalten, wenn man 3 Thle. Chlorzink in 3 Thln. Eisessig in der Wärme auflöst, 2 Thle. Resorcin zusetzt und das Gemisch im offenen Kolben auf dem Sandbade erhitzt. Bei 145 bis 150° kommt die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden. Man entfernt die Flamme und läſst die Reaction sich auf dem Sandbade vollenden. Das Reactionsproduct wird hierauf durch Waschen mit verdünnter Salzsäure vom Chlorzink befreit und in Alkalien aufgelöst. Salzsäure fällt aus der verdünnten alkalischen Lösung das Resacetophenon aus, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle in weiſsen, rhombischen, bei 142° schmelzenden Blättchen oder Nadeln erhalten wird. Es besitzt die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ $= CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$ und bildet sich nach der Gleichung $C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2 = C_8H_8O_3 + H_2O$. Das Resacetophenon kann nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Es ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig. In alkoholischer Lösung giebt es mit einer alkoholischen Natronlösung ein in weiſsen Nadeln krystallisirendes Natronsalz. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es, ohne Veränderung zu erleiden, gelöst. Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid verwandelt es in eine bei 72° schmelzende und bei 303° siedende *Acetylverbindung* $CH_3.CO.C_6H_3(OH)O.C_2H_3O$, welche aus Alkohol in feinen weiſsen Nadeln krystallisirt. Durch das dreifache Gewicht Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wird es in *Mononitroresacetophenon* $CH_3.CO.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$ umgewandelt, welches aus Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten, bei 142° schmel-

zenden Nadeln krystallisirt. Zinn und Salzsäure führt letzteres in *Amidoresacetophenon* über, dessen salzs. Salz, $C_8H_9NO_2.HCl$, weiſse, glänzende Prismen bildet. — Wird Resorcin mit Eisessig und Chlorzink auf eine höhere Temperatur als 150°, oder mit mehr Chlorzink als oben angegeben, oder wird reines Resacetophenon mit Essigsäure und Chlorzink auf 170 bis 175° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von zwei Farbstoffen, die als *Resaceteïn* (Hauptproduct) und *Acetfluoresceïn* bezeichnet werden. Zur Darstellung derselben eignet sich am besten folgende Methode. 1 Thl. Resorcin wird in einem Kolben auf dem Sandbade mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. Chlorzink am Rückfluſskühler (bei Anwendung von 30 bis 100 g Resorcin $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden) zum Sieden erhitzt und die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Nach Verlauf einiger Stunden hat sich am Boden des Gefäſses ein grünlich metallisch glänzendes Harz abgeschieden. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Harz in warmem Alkohol gelöst und in viel Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt ist, hinein filtrirt. Ein Theil des Farbstoffes scheidet sich hierbei harzig ab. Der gröſste Theil bleibt aber ungelöst. Man filtrirt von Neuem und neutralisirt das Filtrat so lange mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt. Ist Ammoniak im Ueberschuſs zugesetzt worden, so wird die Lösung durch Essigsäure neutralisirt. Durch das Neutralisiren scheidet sich in reichlicher Menge ein gelbrother Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und so lange mit kochendem Alkohol ausgezogen wird, bis eine Probe des unlöslichen Rückstandes in wässerigem Ammoniak mit rein rosarother Farbe sich löst und die stark verdünnte alkalische Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt. Durch den Alkohol wird das Acetfluoresceïn gelöst, während das Resaceteïn zurückbleibt. Das *Resaceteïn* wird zur weiteren Reinigung in heiſsem wässerigem Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung an der Luft stehen gelassen. In dem Maſse, als das Ammoniak verdunstet, scheiden sich glitzernde rothe Krystallnadeln ab. Dieselben werden, sobald ihre Menge nicht mehr zunimmt, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und

getrocknet. Das Resaceteïn besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4$ und bildet sich nach der Gleichung $2 C_8H_8O_2$ (Resacetophenon) $= 2 H_2O + C_{16}H_{12}O_4$. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien. In verdünnter Salzsäure ist es leicht mit gelber Farbe löslich, nicht aber in concentrirter und wird daher auf Zusatz von Salzsäure zu seiner salzs. Lösung in feinen gelben Nadeln abgeschieden. Durch Neutralisiren der sauren Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge wird es als ein rothes amorphes Pulver gefällt. Das *salzs. Salz* $C_{16}H_{12}O_4 . HCl + 2 H_2O$, wird durch Auflösen von Resaceteïn in warmer verdünnter Salzsäure erhalten und bildet glänzende rothe Prismen, welche ihr Krystallwasser und etwas Salzsäure bei 110° verlieren. *Schwefels. Resaceteïn* $(C_{16}H_{12}O_4)_2 . H_2SO_4$ bildet gelbe Nadeln. In Alkalien löst das Resaceteïn sich mit prachtvoll rother Farbe, aber nur die ammoniakalische Lösung ist einigermaſsen beständig. Die Lösungen in fixen Alkalien und Soda werden nach einiger Zeit braungelb und liefern auf Zusatz von Säuren ein Harz. Zinkstaub entfärbt die ammoniakalische Lösung augenblicklich. Aus der filtrirten Lösung, die sich aber an der Luft bald roth färbt, wird durch Salzsäure das Reactionsproduct in gelben amorphen Flocken niedergeschlagen. Mit Brom giebt das Resaceteïn ein rothes Substitutionsproduct, das sich in Alkalien mit schön lilarother Farbe löst, das aber sehr unbeständig ist. Mit salpetriger Säure entsteht aus Resaceteïn ein ziemlich beständiger, Seide und Wolle braunroth färbender Farbstoff. Aus 80 g Resorcin wurden 10 g Resaceteïn erhalten. — *Acetfluoresceïn*, $C_{24}H_{18}O_6$, wird in Form seines *salzs.* Salzes auf Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung (siehe oben) erhalten. Durch langsame Verdunstung des Alkohols scheidet sich das *salzs. Acetfluoresceïn* theils harzig, theils in krystallinischen Drusen aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Es bildet so braungelbe Nadeln, welche in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure versetzt werden, worauf das Acetfluoresceïn sich als ein braunrother Niederschlag abscheidet, welcher sich beim Umschütteln in mikroskopische Krystallnadeln verwandelt. Das *schwefels. Acetfluoresceïn*,

$C_{24}H_{18}O_5 . H_2SO_4$, krystallisirt in mikroskopischen, concentrisch gruppirten Prismen. In Alkalien löst das Acetfluoresceïn sich mit gelbrother Farbe. Die stark verdünnten Lösungen zeigen eine schöne grüne Fluorescenz, die jedoch nicht so intensiv wie die des gewöhnlichen Fluoresceïns oder des Succinylfluoresceïns ist. Das Acetfluoresceïn soll sich aus 3 Mol. Resacetophenon unter Austritt von 3 Mol. Wasser und 1 Atom Sauerstoff bilden. — VI. *Chinacetophenon*, $C_8H_8O_3$, wird durch Erhitzen von 2 Thln. Hydrochinon mit 3 Thln. Eisessig und 3 Thln. Chlorzink auf 140 bis 150° erhalten. Aus der roth gefärbten Schmelze scheidet es sich auf Wasserzusatz krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Es ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, besser in heifsem Wasser löslich und krystallisirt daraus in dendritischen, dem Salmiak ähnlichen Krystallen, welche bei 202° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, welche bald ins Braune übergeht. Essigsäureanhydrid liefert ein krystallinisches Acetylderivat. Die kalte wässerige Lösung des Chinacetophenons giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die jedoch bald verschwindet. Es reducirt alkalische Kupferlösungen. — VII. *Gallacetophenon*, $CH_3 . CO . C_6H_2(OH)_3$, wird durch kurzes Erhitzen von 2 Thln. Pyrogallol mit einer Lösung von 3 Thln. Chlorzink in 3 Thln. Eisessig auf 145 bis 150° erhalten und bildet, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, weifse, perlmutterglänzende, bei 168° schmelzende Blättchen. Die alkalische Lösung des Körpers färbt sich an der Luft zuerst gelb, dann braun. Wird eine alkoholische Lösung von Gallacetophenon mit einer alkoholischen Lösung von Kali zusammengebracht, so fällt das *Kalisalz* $C_8H_7O_4K + H_2O$ oder $C_8H_8O_4 + KOH$ in weifsen Nadeln aus. — VIII. Aus *Resorcin*, Chlorzink und *Buttersäure* entsteht ein flüssiges Condensationsproduct. — IX. *Succinylfluoresceïn*, $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O$, wird durch Erhitzen von *Bernsteinsäure* und *Resorcin* in Gegenwart von Chlorzink oder besser Schwefelsäure erhalten. Zur Darstellung werden 20 g Resorcin, 13 g Bernsteinsäure und 40 g concentrirte Schwefelsäure im offenen

Kolben etwa eine Stunde auf 190 bis 195° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird nun so lange mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, als in einer Probe des Filtrats durch Bromwasser ein rother Niederschlag entsteht. Aus den ersten salzs. Auszügen scheidet sich das Succineïn in braungelben Krystallen aus, aus den späteren wird es durch Neutralisiren mit Ammoniak abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proc. der theoretischen. Die abfiltrirten Krystalle werden zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schliefslich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die alkalische Lösung fluorescirt. Brom erzeugt ein dem Eosin sehr ähnliches *Tetrabromsuccinylfluoresceïn (Succinyleosin)*, $C_{16}H_8Br_4O_5$, das in kleinen rothen Nadeln krystallisirt und ein in braunrothen Nadeln krystallisirendes *Kalisalz* $C_{16}H_7Br_4O_5K$ liefert.

A. Michael (1) untersuchte die Einwirkung von *Salicylsäure auf Phenole*. Wird ein Gemisch von gleichen Theilen *Salicylsäure*, *Phenol* und Zinnchlorid im Oelbade auf 115 bis 120° erhitzt, so bildet sich anfangs eine klare farblose Schmelze, die aber bald eine röthlichgelbe Farbe annimmt. Nach einigen Stunden scheidet sich eine rothgelbe, krystallinische Verbindung ab. Nimmt die Menge derselben nicht mehr zu, so wird die Schmelze mit lauwarmem Wasser extrahirt, der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht und durch die alkalische Lösung Kohlensäure geleitet. Der sich dabei ausscheidende Niederschlag wird in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt und schliefslich aus Benzol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper ist ein *Dioxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_3 = CO(C_6H_4.OH)_2$; er wurde von Michael als *Salicylphenol* bezeichnet. Dasselbe ist wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol oder Benzol löslich und krystallisirt aus dem ersteren Lösungsmittel in kleinen Blättern, aus dem zweiten in Pyramiden mit gerade angesetzten Endflächen. Es schmilzt bei 143 bis 144°. Von wässerigen Alkalien wird es in der Kälte zu

(1) Ber. 1881, 656.

einer gelben Flüssigkeit aufgenommen und aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert ausgefällt. Durch Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium wird es in die bei 87 bis 88° schmelzende *Acetylverbindung* $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ verwandelt. Durch Natriumamalgam wird es in alkalischer Lösung zu *Dioxybenzhydrol* $CH(OH)(C_6H_4.OH)_2$ reducirt. Dasselbe ist ein weifser, amorpher, in Wasser unlöslicher, in heifsem Alkohol leicht löslicher Körper, welcher bei 160 bis 165° schmilzt. — *Salicylsäure* und *Resorcin* (gleiche Theile) gehen beim Erhitzen auf 195 bis 200° im Oelbade direct ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels in *Trioxybenzophenon* $C_{13}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$ über. Zur Isolirung dieses Körpers wird die braune Schmelze in Wasser gegossen und der Niederschlag mit einer verdünnten Sodalösung ausgezogen, wobei eine braune Substanz und unveränderte Salicylsäure in Lösung gehen. Sodann wird der aus alkalischer Lösung gefällte Körper durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Abscheiden mit Wasser gereinigt und schliefslich aus heifsem, mit etwas Chloroform versetztem Petroleumäther umkrystallisirt. Das Trioxybenzophenon ist wenig in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Benzol oder Petroleumäther löslich und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, blafsgelben Blättern, aus Petroleumäther in matten, blafsgelben, astförmigen Krystallgruppen. Es schmilzt bei 133 bis 134°. In verdünnten Lösungen kohlens. Alkalien ist es in der Kälte nicht löslich. Beim Kochen wird es allmählich aufgenommen und durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Anschliefsend an die in diesem Bericht S. 431 besprochenen Untersuchungen über die *Anhydroverbindungen* aromatischer *Amine* hat Hübner (1) in Gemeinschaft mit anderen Chemikern auch solche an *Amidophenolen* angestellt. Güfsefeld erhielt, entsprechend dem aus o-Nitrophenol gewonnenen Benzoylamidophenol (2), *Monobenz-p-amidophenol*, $C_6H_4(OH)_{[1]}(NHCOC_6H_5)_{[4]}$, als Er salzs. p-Amidophenol (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) eine Stunde lang auf 130° erhitzte. Zur Reinigung krystallisirt

(1) Ann. Chem. **210**, 378. — (2) Morse, JB. f. 1874, 768.

man das Rohproduct nach dem Waschen mit Sodalauge und Wasser aus Eisessig um, wodurch der Körper in farblosen haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkt 227° erscheint. In heifsem Alkohol ist er schwer, in Wasser kaum löslich. Ein Isomeres desselben, *p-Monoamidophenolbenzoat* (*Paramidophenolbenzoat*), $C_6H_4(O\text{-}CO\text{-}C_6H_5)_{[1]}(NH_2)_{[4]}$, welches bei 153 bis 154° schmilzt, wurde durch Amidirung in alkoholischer, mit Salzsäuregas gesättigter Lösung mittelst Zinn aus dem entsprechenden Nitroproduct: *p-Mononitrophenolbenzoat (Paranitrophenolbenzoat)* $C_6H_4(O\text{-}CO\text{-}C_6H_5)_{[1]}(NO_2)_{[4]}$ gewonnen, welches letztere (Schmelzpunkt 142°) durch Erwärmen gleicher Mol. p-Nitrophenol und Benzoylchlorid sich bildet. Das Amidoderivat ist in kochendem Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich und scheidet sich daraus in farblosen Blättern ab, die sich oberhalb der Temperatur ihres Schmelzpunktes zersetzen. Beim Eintragen von Monobenz-p-amidophenol in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und Erhitzen der entstehenden Lösung kurze Zeit hindurch auf 80°, entsteht *m-Mononitrobenz-p-amidonitrophenol* (*Metanitrobenzoylparaamidonitrophenol)*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(NO_2)[NH(CO_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[3]}]_{[4]}$, das aus Eisessig gelbe, bei 225° schmelzende Krystalle absetzt, die sich in den üblichen Lösungsmitteln nur spurenweise, in Anilin leicht, in Eisessig schwierig lösen. Durch Kochen mit Natriumcarbonat und Wasser zerfällt diese Verbindung in m-Nitrobenzoësäure und *Mononitro-p-amidophenol*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(NO_2)$, welches letztere zunächst beim Abkühlen der Reactionsmasse sich abscheidet und zwar verbunden mit 1 Mol. *Krystallwasser*, in welchem Zustande es (rasch erhitzt) bei 183° schmilzt. Der wasserfreie Körper bildet gelbe, bei 206° schmelzende Nadeln, der wasserhaltige farblose Nadeln. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)(NH_2)OK \cdot 1^1/_2H_2O$ fällt aus einer braunen Lösung in ziegelrothen seideglänzenden Nadeln aus, die bei 205° sich (im entwässerten Zustande) zersetzen; das *Natriumsalz* $C_6H_3(NO_2)(NH_2)ONa \cdot 2\,H_2O$ zeigt gelbbraune, bei 190° zersetzliche, das *Barymsalz* $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)O]_2Ba \cdot 4\,H_2O$ gelbe, bei 170° zersetzliche Nadeln. — Die von Morse (1) nicht genau formulirte,

(1) JB. f. 1874, 768.

später von Ladenburg (1) untersuchte Verbindung C_6H_4=[-O-, -N=]≡C-C_6H_5 vom Schmelzpunkt 103° (*Benzoylamidophenol, Benzenylamidophenol)* wird jetzt von C. Stünkel (2) *Anhydrobenzamidophenol* benannt und hat Derselbe auch die Zwischenproducte, mittelst welcher dieselbe entsteht: *o-Mononitrophenolbenzoat* $C_6H_4(OCOC_6H_5)_{[1]}(NO_2)_{[2]}$, sowie *o-Benzamidophenolbenzoat* $C_6H_4(OH)_{[1]}(NHCOC_6H_5)_{[2]}$ dargestellt. Das Mononitrophenolbenzoat entsteht durch schwaches Erwärmen von o-Nitrophenol (1 Mol.) mit Benzoylchorid (1 Mol.) unter Salzsäureentbindung. Es krystallisirt aus Petroleum vom Siedepunkt 60 bis 90° in derben farblosen atlasglänzenden Prismen, die bei 58° schmelzen. o-Benzamidophenolbenzoat bildet sich durch Erhitzen von (10 g) salzs. Amidophenol mit (20 g) Benzoylchlorid und soviel Benzol, dafs ein dünner Brei entsteht, während 24 bis 36 Stunden auf 100°. Nach dem Abdestilliren des Benzols wird der Kolbeninhalt successive mit warmem Wasser und dünner Sodalösung gewaschen, mit Petroleum vom Siedepunkte 60 bis 90° ausgezogen (welcher das gleichzeitig entstehende Anhydrobenzamidophenol aufnimmt) und aus Eisessig-Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 176°; sie ist in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich; durch Kochen mit vielem Wasser (2 Liter auf 10 g) geht sie in *o-Benzamidophenol* $C_6H_4(OH)_{[1]}(NHCOC_6H_5)_{[2]}$ über, welches durch Eindampfen des Filtrats erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt bei 167° und löst sich gut in den üblichen Mitteln; beim Schmelzen spaltet sich Wasser ab und es resultirt das Anhydrobenzamidophenol. Wird das Benzamidophenol mit einem auf 3 bis 5° abgekühlten Gemenge von Eisessig und sehr starker Salpetersäure nitrirt, so entsteht (selbst bei Anwendung einer für ein Mononitroderivat berechneten Menge Säure) *Dinitro-o-benzamidophenol (o-Benzamidodinitrophenol)*, $C_6H_2(OH)_{[1]}(NHCOC_6H_5)_{[2]}(NO_2)_{[4]}(NO_2)_{[6]}$. Man giefst das Rohproduct in eiskaltes Wasser und krystallisirt die Fällung aus Eisessig um. Die Verbindung zeigt gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, die

(1) JB. f. 1876, 699. — (2) Ann. Chem. **210**, 384.

durch Zinn und Salzsäure in eine sehr zersetzliche Amidoverbindung übergehen und folgende Salze bilden. *Kaliumsalz*, $C_6H_2(OK)(NHCOC_6H_5)(NO_2)_2 . 2 H_2O$, feine rothgelbe, in Wasser und wässerigem Alkohol leicht lösliche Nadeln; *Amoniumsalz*, $C_{13}H_8O_6N_3NH_4 . H_2O$, rothgelbe Nadeln; *Baryumsalz*, $(C_{13}H_8O_6N_3)_2Ba . 5 H_2O$, scharlachrothe, schwer lösliche Nadeln; *Magnesiumsalz*, $(C_{13}H_8O_6N_3)_2Mg . 6 H_2O$, orangerothe, ziemlich leicht lösliche Nadeln; *Zinksalz*, $(C_{13}H_8O_6N_3)_2Zn . 3 H_2O$, rothgelbe, in heifsem Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln; *Silbersalz*, $(C_{13}H_8O_6N_3)Ag$, leichtlösliche, dunkelrothe Nadeln. Durch Erhitzen mit etwas verdünnter Salzsäure auf 140° (im Rohr, während sechs Stunden) zerfällt das Dinitro-o-benzamidophenol in Benzoësäure, welche sich aus der Reactionsmasse zunächst abscheidet, und *Dinitro-o-amidophenol (o-Amidodinitrophenol, Pikraminsäure)* vom Schmelzpunkt 167°, welches dem nach der Abscheidung der Benzoësäure eingetrockneten Röhreninhalt durch Alkohol entzogen werden kann. Aus diesem Phenol wurde mittelst salpetriger Säure eine Diazoverbindung $C_6H_2[-O-N=N-](NO_2)_2$ (?) dargestellt, die durch Kochen mit Alkohol *α-Dinitrophenol* $C_6H_3(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$ (1) vom Schmelzpunkt 114° gab. Dieselbe Diazoverbindung verwandelt sich durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Pikrinsäure. — Auch von dem Anhydrobenzamidophenol (oben) läfst sich ein Nitroderivat, wenn auch nicht direct, erhalten. Dieser Körper, *Dinitroanhydrobenzamidophenol* (*Anhydrobenzamidodinitrophenol*), $C_6H_2[-O-C(C_6H_5)=N-](NO_2)_2$, entsteht einerseits durch Erhitzen von Dinitro-o-benzamidophenol (1 Thl.) mit Phosphoroxychlorid (5 Thl.) im Rohr auf 130° als blätterige, nach dem Erkalten des letzteren sich vorfindende Masse; andererseits nach Haarhaus (2) durch Nitriren von *pikrins. Benzoyl* (1 Thl.) mittelst höchst conc. Salpetersäure (9 Thl.). Man kann die rohe Substanz entweder aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiren, wodurch man farblose, bei 218 bis 219° schmelzende Blätter erhält, die durch Alkalilösungen (im Gegensatz zu Dinitro-o-benzamidophenol) nicht verändert

(1) JB. f. 1874, 467, Anm. (2). — (2) Ann. Chem. 210, 394.

werden und in Alkohol schwer löslich sind. Dieser dinitrirten Anhydroverbindung entspricht das *Pikraminbenzoat* oder *Dinitro-o-amidophenol-Benzoyl*, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)(OCOC_6H_5)$, das von Haarhaus (1) mittelst Erhitzen von gleichen Thln. Benzoylchlorid und Pikraminsäure auf 150° (während 6 Stunden) dargestellt und in üblicher Weise gereinigt wurde. Der Körper läfst sich aus Eisessig, Petroleum oder Alkohol umkrystallisiren. Er ist mit dem Dinitro-o-benzamidophenol isomer, schmilzt zwischen 218 und 219° und scheidet sich in farblosen Blättchen ab, die in Wasser unlöslich sind.

P. Claësson (2) gab an, dafs alle *Sulfhydrate*, wenn man sie in Alkohol oder Wasser löst, mit Ammoniak und dann etwas *Eisenchlorid* versetzt, charakteristische *Farbenreactionen* zeigen. Hingegen geben Sulfide und Disulfide keine Farbenreactionen. Es verhalten sich die untersuchten Sulfhydrate wie folgt :

Methylsulfhydrat wird dunkel rothbraun gefärbt.
Aethylsulfhydrat „ „ „ „
Amylsulfhydrat „ „ „ „
Phenylsulfhydrat „ „ „ „
Tolylsulfhydrat „ „ „ „
Tolyldisulfhydrat „ „ „ „
Thiacetsäure „ „ „ „
Thioglycolsäure (3) „ „ rothviolett „
Thiomilchsäure „ „ „ „
Rhodanmetalle werden dunkelroth gefärbt.
Unterschwefligsaure Salze werden dunkelroth gefärbt.
Sulfhydrate der Alkalien und alkalischen Erden werden grün gefärbt.

C. T. Kingzett (4) hat in der Absicht, die von Leeds (5) beobachtete directe Bildung von *Phenol* aus *Benzol* durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zu controliren, mehrere Tage Luft durch ein auf 60° erhitztes Gemenge von gleichen Raumtheilen Benzol, Terpentinöl und Wasser geleitet. Obwohl sich in dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd nachweisen liefs, gelang

(1) Ann. Chem. **210**, 395. — (2) Ber. 1881, 411. — (3) JB. f. 1879, 1067. — (4) Chem. News **44**, 229; Ber. 1881, 2692 (Ausz.). — (5) Vgl. JB. f. 1880, 249.

es Ihm nicht Phenol zu erhalten, die Reactionen deuteten vielmehr auf die Bildung von Thymol oder Pyrogallussäure hin.

W. Alexejeff (1) konnte das von Calvert (2) dargestellte, bei 16° schmelzende *Phenolhydrat* $2 C_6H_6O + H_2O$ nicht erhalten. Dagegen beobachtete Er, daſs flüssiges Phenol in Gegenwart von überschüssigem Wasser nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrt, welche bei 37° schmelzen. Es empfiehlt sich daher, um käufliches in *reines Phenol* zu verwandeln, etwa 5 Proc. Wasser zuzusetzen, die erhaltenen Krystalle abzusaugen, dieses Verfahren drei- bis viermal zu wiederholen und schlieſslich das Product der Destillation zu unterwerfen.

E. J. Hallock (3) hat einige Derivate des *Phenetols* (4) dargestellt. Das aus Phenetol und Brom entstehende flüssige *Bromphenetol* liefert mit Salpetersäure ein aus Alkohol in hellgelben, bei 47° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Bromnitrophenetol*. Aus Brom und p-Nitrophenetol (Schmelzp. 58°) wird in der Kälte ein bei 54° schmelzender Körper, bei höherer Temperatur ein bei 138° schmelzendes *Bromnitrophenetol* erhalten. Aus Phenetol, chlors. Kali und Salzsäure wird ein *Chlorphenetol* gebildet, welches mit Salpetersäure in das von Faust und Saame (5) aus Chlornitrophenol dargestellte, bei 61° schmelzende *Chlornitrophenetol* übergeht. Aus p-Nitrophenetol, chlors. Kalium und Salzsäure entsteht ein bei 77 bis 78° schmelzendes *Chlornitrophenetol*.

A. Weddige (6) hat Seine (7) Untersuchungen über *Aethylenäther von Phenolen* fortgesetzt. *Bromäthylenphenyläther*, $BrC_2H_4 . O . C_6H_5$, wird durch mehrstündiges Kochen eines Gemenges gleicher Moleküle Aethylenbromid und Phenolnatrium in alkoholischer Lösung am Rückfluſskühler erhalten. Die vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Destillation vom Alkohol befreit, das zurückbleibende halb-

(1) Bull. soc. chim. [2] **35**, 379 (Corresp.); Ber. 1881, 1403 (Ausz.). — (2) JB. f. 1865, 522. — (3) Ber. 1881, 36; Am. Chem. J. **2**, 258; **3**, 20. — (4) JB. f. 1849, 425. — (5) JB. f. 1869, 431. — (6) J. pr. Chem. [2] **24**, 241. — (7) JB. f. 1880, 641.

erstarrende Product zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und darauf mit Wasserdampf destillirt. Anfangs geht hierbei nur der Bromäther als farbloses Oel über, während der mit den Wasserdämpfen viel schwerer flüchtige Aethylendiphenyläther gröfstentheils in der Retorte zurückbleibt. Sobald eine Probe des übergehenden Oels anfängt zu erstarren, hört man auf zu destilliren und unterwirft das übergegangene Product so oft einer neuen Destillation mit Wasserdämpfen, bis auch die letzten Tropfen flüssig bleiben. Der vom Wasser getrennte, zuerst flüssige Körper erstarrt durch Abkühlung mit Eis zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit wird. Der Bromäthylenphenyläther bildet farblose Krystalle von höchst charakteristischem Geruch. Er schmilzt bei 39° und siedet zwischen 240 und 250°, jedoch nicht ohne Zersetzung, sondern unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Er ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 120° geht er in das bromwasserstoffs. Salz des *Imidodiäthylenphenyläthers*, $(C_6H_5 . O . C_2H_4)_2NH$, über, woraus die freie Base auf Zusatz von Natronlauge in Gestalt eines dickflüssigen, stark basischen Oels erhalten wird. Sie bildet leicht Salze, von denen nur das essigs. Salz leicht, die übrigen in Wasser schwer löslich sind. Der *bromwasserstoffs. Imidodiäthylenphenyläther*, $(C_6H_5 . O . C_2H_4)_2NH . BrH$, krystallisirt aus heifsem Wasser oder besser aus Alkohol in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, welche ungefähr bei 216° unter Bräunung schmelzen. *Salzs. Imidodiäthylenphenyläther*, $(C_6H_5 . O . C_2H_4)_2NH . HCl$, bildet seideglänzende, bei 213° schmelzende Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Das *salpeters. Salz* krystallisirt in bei 197° schmelzenden Nadeln. Das *Chromat* bildet dunkelgelbe, atlasglänzende Blättchen. Das *Sulfat* krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen. Das *essigs. Salz* wird beim Eindampfen als eine strahlige, krystallinische Masse erhalten. *Aethylenphenyl-o-nitrophenyläther*, $C_6H_5 . O . C_2H_4 . O . C_6H_4 . NO_2$, entsteht durch Erhitzen von gleichen Molekülen des Bromäthylenphenyläthers

d o-Nitrophenolkaliums auf 120 bis 130°. Er krystallisirt aus ifsem Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, in kleinen, ·blosen, bei 86° schmelzenden Prismen. Er kann auch durch ·hitzen von Bromäthylen-o-nitrophenyläther mit Phenolkalium ıalten werden. *Bromäthylen-o-nitrophenyläther*, BrC_2H_4.O. H_4.NO_2, entsteht neben einem andern, bei 117° schmelzenden trokörper, welcher eine bei 98 bis 100° schmelzende Base fert, durch Erhitzen gleicher Moleküle o-Nitrophenolnatrium d Aethylenbromid am Rückflufskühler im Wasserbade. Er ystallisirt aus Alkohol und Aether in grofsen dicken Prismen, ılche hellgelb gefärbt sind und bei 43,5° schmelzen. In Wasser ; er unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ılich. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100 s 120° geht er in *Amidoäthylen-o-nitrophenyläther*, $(NH_2)C_2H_4$. .C_6H_4.NO_2, über. Das Product wird zunächst durch Verınsten vom Alkohol befreit, zur Entfernung des Bromammoıms mit heifsem Wasser gewaschen und die zurückbleibende, ınkelrothe, krystallinische Masse mit concentrirter Salzsäure ehandelt. Dabei geht der Amidoäthylen-o-nitrophenyläther in ösung, während das schwer lösliche salzs. Salz des gleichzeitig ıtstandenen *Imidodiäthylen-o-nitrophenyläthers* zurückbleibt. Aus em Filtrat wird die Verbindung durch Ammoniak gefällt, nach em Trocknen nochmals zur Entfernung einer geringen Menge er Imidoverbindung in Aether gelöst und nach dem Verdunsten esselben aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Der Körper rystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Blättchen, aus Aether ıd Benzol in ziemlich grofsen, durchsichtigen Tafeln von zinıberrother Farbe, welche bei 72 bis 73° schmelzen. In Wasser t er schwer, in Alkohol, Aether und siedendem Benzol sehr icht löslich. Durch Zinn und Salzsäure wird er zu einer *Base* $NH_2)C_2H_4$.O.C_6H_4.NH_2 reducirt, deren *salzs. Salz* in langen änzenden Nadeln krystallisirt. Die Lösungen derselben färben ch an der Luft roth. Mit Eisenchlorid werden sie dunkelroth ıd erstarren allmählich zu einem Brei von grünschillernden ırystallen, welche mit rother Farbe in Wasser löslich sind. *midodiäthylen-o-nitrophenyläther*, $[C_6H_4(NO_2).O.C_2H_4]_2NH$,

bildet in Alkohol leicht lösliche, gelb gefärbte Krystalle. Das *salzs. Salz* krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten, bei 191 bis 192° schmelzenden Nadeln. *Benzoylamidoäthylen-o-nitrophenyläther*, $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_4.NH.CO.C_6H_5$, wird neben Dibenzoylamidoäthylen-o-nitrophenyläther durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidoäthylen-o-nitrophenyläther erhalten. Beide Körper werden durch Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Aether oder Benzol von einander getrennt. Die Monobenzoylverbindung ist schwerer in Alkohol, aber leichter in Aether oder Benzol löslich als die Dibenzoylverbindung. Erstere krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, glänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Blättchen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in *Anhydrobenzoylamidoäthylen-o-amidophenyläther*, $C_6H_5.C{<}\begin{matrix}NH.C_2H_4\\N.C_6H_4\end{matrix}\Big\}O$, über. Derselbe bildet schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen, welche bei 149 bis 151° schmelzen. Er ist wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt am besten aus Benzol. Mit Säuren verbindet er sich leicht. Die Lösung des schwefels. Salzes wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. *Dibenzoylamidoäthylen-o-nitrophenyläther*, $(C_6H_5.CO)_2N\text{-}C_2H_4\text{-}O.C_6H_4(NO_2)$, krystallisirt in gelben, bei 121 bis 122° schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. *Benzoyloxyäthylen-o-nitrophenyläther*, $C_6H_5.CO.O.C_2H_4.O.C_6H_4.NO_2$, entsteht durch Erhitzen von Bromäthylen-o-nitrophenyläther mit Kaliumbenzoat und etwas Alkohol auf 130 bis 140° und bildet lange, seideglänzende, bei 76 bis 77° schmelzende Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus *Oxyäthylen-o-amidophenyläther*, durch Zinkstaub und Ammoniak *Benzoyloxyäthylen-o-amidophenyläther*, $C_6H_5.CO.O.C_2H_4.O.C_6H_4.NH_2$. Ersterer krystallisirt in farblosen, bei 89 bis 90° schmelzenden Blättchen und liefert mit Benzoylchlorid eine bei 102 bis 103° schmelzende Base. Letzterer bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose, bei 98 bis 100° schmelzende Nadeln. *Bromäthylen-p-nitrophenyl-*

äther (1) liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak den bei 108 bis 109° schmelzenden *Amidoäthylen-p-nitrophenyläther*, $(NH_2)C_2H_4 . O . C_6H_4 . NO_2$, der aus heifsem Wasser in gelben, stark glänzenden Schuppen krystallisirt, die in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Hieraus entsteht mit Zinn und Salzsäure eine Base, aus der durch Oxydation *Chinon* erhalten wird. *Bromäthylen-m-nitrophenyläther*, $BrC_2H_4 . O . C_6H_4 . NO_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 39° schmelzenden Blättchen, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind. Werden die Bromäthylennitrophenyläther mit dem Kalisalz des Salicylsäureäthers erhitzt, so entstehen die Aether $C_2H_5 . CO_2 . C_6H_4 . O . C_2H_4 . O . C_6H_4 . NO_2$, woraus durch Erhitzen mit Salzsäure die freien Säuren $CO_2H . C_6H_4 . O . C_2H_4 . O . C_6H_4 . NO_2$ entstehen. Von diesen schmilzt die *o-Nitrooxyäthylensalicylsäure* bei 143°, die *p-Nitrooxyäthylensalicylsäure* bei 130°.

C. Schiaparelli (2) hat einige *Aether* des *Phenols* und deren Derivate dargestellt. Erwärmt man ein aus gleichen Molekülen Phenol und Benzolsulfochlorid bestehendes Gemenge mit Zinkstaub, so entsteht *Benzolsulfosäurephenyläther*, $C_6H_5 . SO_2 . O . C_6H_5$, welcher seideglänzende, bei 35° schmelzende Täfelchen von schwach aromatischem Geruch bildet. In analoger Weise wurden mit Zinkstaub, resp. Chlorzink aus Phenol und Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid resp. *Phenolbenzoat*, *Phenolacetat* oder *Phenolphosphat* dargestellt. Benzolsulfochlorid liefert mit p-Nitrophenol und Chlorzink den in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen, bei 82° schmelzenden *Benzolsulfosäure-p-nitrophenyläther*, $C_6H_5 . SO_2 . O . C_6H_4 . NO_2$. In analoger Weise entsteht aus Benzoylchlorid und p-Nitrophenol das bei 142° schmelzende *p-Nitrophenolbenzoat*, $C_6H_5 . CO . O . C_6H_4 . NO_2$. Mit o-Nitrophenol bildet sich das isomere *o-Nitrophenolbenzoat*, welches in monoklinen, bei 55° schmelzenden Prismen krystallisirt. Der *Benzolsulfosäure-p-*

(1) JB. f. 1880, 641. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 65; Ber. 1881, 1203 (Ausz.).

nitrophenyläther kann auch durch Behandeln des Benzolsulfosäurephenyläthers mit einem Gemenge gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und gewöhnlicher Salpetersäure erhalten werden. Wendet man zum Nitriren ein Gemisch von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. rauchender Salpetersäure an, so entsteht der in Alkohol schwer lösliche *Trinitrobenzolsulfosäurephenyläther,* welcher ein farbloses, krystallinisches, bei 115 bis 116° schmelzendes Pulver bildet. In analoger Weise entsteht aus Phenolbenzoat mit einem Gemenge von 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure und 1 Thl. Schwefelsäure *p-Nitrophenolbenzoat,* während mit 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Schwefelsäure ein Trinitrokörper gebildet wird. Läfst man 2 Mol. Benzolsulfochlorid auf 1 Mol. Phenol in Gegenwart von Zinkchlorid einwirken, so entsteht ein in Alkohol löslicher, bei 123° schmelzender *Körper* von der Formel : $C_6H_5 . SO_2 . O . C_6H_4 . SO_2 . C_6H_5$.

F. Fittica (1) hat Seine (2) Untersuchungen über ein *viertes* und *fünftes Mononitrophenol* ausführlich mitgetheilt. — Nachzutragen ist, dafs das vierte Mononitrophenol bei 31° schmilzt, zwischen 205 und 207° siedet und zweckmäfsig auf die Weise von kleinen Mengen o-Nitrophenol zu trennen ist, dafs man das nach der Reaction durch Wasserdampf zu erhaltende Oel mit concentrirter Natronlauge (1 : 2) übergiefst, wodurch das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, und diesen mit 96 procentigem Alkohol übergiefst, worin das Natriumsalz des neuen Nitrophenols ziemlich leicht löslich ist, während sich das des o-Nitrophenols darin so gut wie nicht löst. Die Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt (in geringem Ueberschufs), das ausfallende Oel nach dem Trocknen bis 205° abdestillirt, der Rückstand abermals mit, diefsmal verdünnter, Natronlauge aufgenommen, das Filtrat mit Salzsäure in möglichst geringem Ueberschufs versetzt und sogleich mit Wasserdampf die sich ausscheidende Masse übergetrieben. Der so erhaltene Körper zeigte den Schmelzpunkt 31°. Dieses Nitro-

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 1. — (2) JB. f. 1880, 623.

ıenol ist deshalb nicht als physikalisch isomer mit dem o-Nitroıenol zu betrachten, weil ein Gemenge beider Körper nicht ımogen beziehungsweise schmilzt oder erstarrt. — Das *fünfte* *Iononitrophenol* bildet mit *Salzsäure* eigenthümlicher Weise ne Verbindung der Formel $[C_6H_4(NO_2)OH]_2 . HCl$.

Willgerodt (1) hat beobachtet, daſs *p-Nitroanisol* (2) ichmelzp. 52°) langsam beim Kochen, schneller beim Erhitzen ıf 200° von p-Nitrochlorbenzol mit Aetzkali und Methylalkohol ıbildet wird. Daneben entsteht Dichlorazoxybenzol, resp. Diılorazobenzol. Erhitzt man p-Nitrochlorbenzol mit Aethylkohol und Aetzkali auf 150 bis 200°, so bildet sich in kleiner enge *p-Nitrophenetol* (Schmelzp. 59°); als Hauptproduct entaht *Dichlorazobenzol* (Schmelzp. 185°).

W. D. Schoonmaker und J. A. van Mater (3) erelten *p-Monobrom-β-dinitrophenetol (β-Dinitro-p-bromphenetol)*, $_6H_2(NO_2)_2Br(O . C_2H_5)$, durch Kochen des Silbersalzes von *p-Moıbrom-β-dinitrophenol* (4) mit Jodäthyl bei Gegenwart eines ɜringen Ueberschusses von Silberoxyd. Das in gewöhnlicher Teise aus Alkohol gereinigte Product zeigt kleine gelbliche adeln vom Schmelzpunkt 66°, die in Alkohol und heiſsem Tasser leicht löslich sind und schon bei gewöhnlicher Tempeıtur durch Natronlauge das Phenol regeneriren. — Dieselben hielten durch Kochen von *p-Dibrombenzol* (50 g) mit rauchenɜr Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht (160 g) unter Hinzuıgung eines gleichen Volums concentrirter Schwefelsäure wähınd drei Stunden neben dem bekannten (5) *p-Dibrommonoitrobenzol* (Schmelzp. 84°) ein flüssiges *isomeres*, sowie auſserdem *Dibrom-β-dinitrobenzol* (6), welches letztere mittelst Kaliumitrit als p-Brom-β-dinitrophenolkalium (7), das sich leicht in Tasser löst, entfernt werden konnte. Das flüssige Isomere rird von der festen Verbindung durch Schwefelkohlenstoff geɛnnt, aus welchem letztere auskrystallisirt. Zur Erklärung für

(1) Ber. 1881, 2632. — (2) JB. f. 1874, 379. — (3) Am. Chem. J. **3**, 174. — (4) JB. f. 1875, 427. — (5) JB. f. 1876, 384. — (6) JB. f. 1875, 369. — (7) Vgl. JB. f. 1875, 389.

die Entstehung des flüssigen p-Dibrommononitrobenzols, welc natürlich mit der *Benzolhypothese* (1) nicht direct in Einkla gebracht werden kann, nehmen Schoonmaker und v Mater an, dafs während des Nitrirens eine Atomwanderung p-Dibrommononitrobenzol-Molekül vor sich gehe, und da S fanden, dafs letzterer Körper durch Kochen mit der Salpet säure - Schwefelsäure gleichfalls in den flüssigen verwand werden kann, so schliefsen Sie daraus, dafs diese Atomwand rung erst nach der Einführung der Nitrogruppe eintrete (! F

Sarrau und Vieille (2) fanden, dafs bei der Explosi von *Kaliumpikrat* Blausäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grube gas, Wasserstoff, Stickstoff, Kaliumcarbonat, Cyankalium u etwas Kohle gebildet werden. Bei wachsendem Druck vermeh sich die Menge der Kohlensäure und des Grubengases auf Kost von Kohlenoxyd und Wasserdampf. Die Zusammensetzung d Gases und die Menge des Cyankaliums bei verschieden Dichtigkeitsverhältnissen geht aus folgender Tabelle hervor :

Mittlere Dichtigkeit	0,23	0,3	0,5
Blausäure	1,98	0,32	0,31
Kohlensäure	10,56	13,37	20,48
Kohlenoxyd	62,10	59,42	50,88
Grubengas	0,17	2,38	5,39
Wasserstoff	10,31	6,77	2,68
Stickstoff	16,88	17,74	18,26
Cyankalium	29,80	34,70	24,30

Hérold (3) beobachtete, dafs das *o-Anisidin* (4) bei 2 siedet. Sein *Acetylderivat*, $C_6H_4(O.CH_3)(NH.C_2H_3O)$, schm bei 84°. Jodmethyl verwandelt das o-Anisidin in eine *Am niumbase* von der Formel $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_3J$, welche du Kalilauge nicht zersetzt wird und durch Silberoxyd in *o-M oxylphenylammoniumhydroxyd*, $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_3OH$, üb

(1) Vgl. übrigens JB. f. 1878, 382 (Fittica). — (2) Compt. rend. 9 61; Ber. 1881, 2286 (Ausz.). — (3) Arch. ph. nat. [3] 5, 476. — (4) JB 1867, 620; f. 1880, 634.

geht. Wird das o-Anisidin mit Salzsäure und Methylalkohol erhitzt, so geht es in Chlormethyl und *o-Amidophenol* über.

O. Mühlhäuser (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *o-Anisidin* ausführlich mitgetheilt. Den *Siedepunkt* des o-Anisidins (vgl. S. 542) giebt Er jetzt bei 226,5° (bei 734 mm Bar.) an. Das *jodwasserstoffs. o-Anisidin* bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das *salpeters. o-Anisidin* krystallisirt in farblosen Blättern. Das *neutrale schwefels. o-Anisidin*, $[C_6H_4(OCH_3)(NH_2)]_2H_2SO_4$, bildet schwach röthlich gefärbte, große derbe Krystalle. *Oxals. o-Anisidin*, $C_6H_4(OCH_3)(NH_2).H_2C_2O_4$, krystallisirt in schönen, großen, schwach röthlich gefärbten Krystallen, welche in Wasser, Weingeist und Methylalkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft rosenroth. *Pikrins. o-Anisidin*, $C_6H_4(O.CH_3)(NH_2).C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heißem Alkohol löslich und bildet feine, glänzende, goldgelbe Nadeln. *Mononitroacet-o-anisid*, $C_6H_3(NO_2)(O.CH_3)(NH.C_2H_3O)$, wird erhalten, wenn man Acet-o-anisid in 5 Vol. Eisessig auflöst, mit dem gleichen Volum Salpetersäure von 1,35 versetzt und erkalten läßt. Nach einiger Zeit gießt man in Wasser und krystallisirt den ausfallenden Niederschlag aus Alkohol um. Der Körper bildet hellgelbe, bei 143° schmelzende Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind. Das *Dinitroacet-o-anisid* schmilzt bei 157°. *Benzoyl-o-anisid*, $C_6H_4(O.CH_3)(NH.CO.C_6H_5)$, wird durch Einwirkung von 5 Thln. Benzoylchlorid auf eine ätherische Lösung von 10 Thln. Anisidin erhalten und bildet schwach gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 59,5° schmelzende Krystalle. Das nicht völlig rein dargestellte *Monomethyl-o-anisidin* (aus gleichen Molekülen o-Anisidin und Jodmethyl) siedet bei 218 bis 220° und bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, welche mit *Jodwasserstoff*, *Pikrinsäure* und *Platinchlorid* sehr schön krystallisirende Salze liefert. *Dimethyl-o-anisidin*, $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2$, entsteht

(1) Ann. Chem. 207, 235; Ber. 1881, 1568 (Ausz.). — (2) JB. f. [illegible]

durch Erhitzen von Monomethyl-o-anisidin mit Holzgeist und Jodmethyl auf 120°. Dasselbe bildet eine farblose, dem Dimethylanilin ähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, welche bei 210 bis 212° siedet. Es besitzt bei 23° das spec. Gewicht 1,016. Mit Benzotrichlorid und Chlorzink liefert es keinen Farbstoff. Das *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(OCH_3)N(CH_3)_2 . HCl]_2PtCl_4$, bildet schön goldgelbe Krystalle, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. — *Trimethylanisylammoniumjodür*, $C_6H_4(O.CH_3)N(CH_3)_3J$, bildet sich neben dem vorigen Körper und wird erhalten, wenn man das Reactionsproduct nach dem Abdampfen des Holzgeistes mit Kali behandelt und mit etwas Wasser verdünnt. Hierbei fällt das Trimethylanisylammoniumjodür als weifser Niederschlag aus, während das Dimethyl-o-anisidin sich als Oel abscheidet. Ersteres wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet prachtvolle, perlmutterglänzende orthorhombische Tafeln. — *Nitrodimethylhydrochinon* (1) stellte Mühlhäuser durch Behandeln von 1 Thl. Dimethylhydrochinon in 4 bis 5 Thln. Eisessig mit demselben Volumen Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht dar. Es wird aus Alkohol in gelben, bei 71,5° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch Zinn und Salzsäure wird es in *Amidodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2$, umgewandelt, welches wenig in kaltem Ligroïn und Alkohol, sehr leicht in den heifsen Lösungsmitteln löslich ist und in bräunlich gefärbten, bei 81° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Das *salzs. Salz*, $C_6H_3(OCH_3)_2(NH_2) . HCl$, ist wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Alkohol löslich und krystallisirt in langen, seideglänzenden, dünnen Nadeln, welche im Vacuum sehr leicht die Salzsäure verlieren. Salpetrige Säure liefert geringe Mengen eines bei 54° schmelzenden, mit Wasserdampf flüchtigen Phenols, das die Cörulignonreaction nicht gab (2).

R. Möhlau und P. Oehmichen (3) erhielten bei der Einwirkung von 1 oder 2 Mol. *Brom* auf eine Lösung von

(1) JB. f. 1878, 565. — (2) Vgl. Magatti's Untersuchung über Nitrodimethylhydrochinon in diesem Bericht S. 554. — (3) J. pr. Chem. [2] **24**, 476.

o-Monoamidophenetol das aus verdünntem Alkohol in weifsen glänzenden Prismen krystallisirende, bei 52,5° schmelzende *Dibrom-o-amidophenetol*, $C_8H_9Br_2NO$. Mit 3 Mol. Brom entstand das bei 77° schmelzende *Tribrom-o-amidophenetol*, $C_8H_8Br_3NO$, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und durch trockene Destillation Zersetzung erleidet. Wird ein Strom salpetriger Säure durch mit etwas Salpetersäure versetzten Alkohol geleitet, welcher Dibrom-o-amidophenetol suspendirt enthält und die erhaltene Lösung in Aether gegossen, so scheidet sich *salpeters. Dibromdiazophenetol* in Nadeln ab, welche beim Erhitzen auf 101,5° explodiren. Hieraus entsteht durch Kochen mit Wasser ein bei —10° nicht fest werdendes, bei 268° siedendes Oel, welches die Zusammensetzung eines *Dibromphenetols*, $C_8H_8Br_2O$, hat. *Salpeters. Tribromdiazophenetol*, $C_8H_6Br_3O_4N_3$, zersetzt sich bei 92° und liefert beim Kochen mit Wasser *Tribromphenetol*, $C_8H_7Br_3O$, welches in farblosen, bei 72,5° schmelzenden Prismen krystallisirt.

R. Schmitt und M. Andresen (1) erhielten durch Einwirkung von so viel *Chlorkalklösung* zu einer siedenden Lösung von *p-Amidophenol*, bis letztere eine rein gelbe Farbe angenommen, ein Gemenge von *Trichlorchinon* und *Tetrachlorchinon*. Läfst man eine Chlorkalklösung auf *salzs. p-Amidophenol*, welches in rauchender Salzsäure suspendirt und mit Eiswasser abgekühlt ist, einwirken, so entsteht eine klare, hellgelbe Lösung, aus welcher sich nach dem Verdünnen mit Wasser reines *Trichlorchinon* ausziehen läfst. Läfst man die erhaltene gelbe Lösung stehen, so scheidet sich ein Gemenge von *Di-* und *Trichloramidophenol* ab, welches auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung in reines *Trichlorchinon* übergeht. Wird p-Amidophenol in rauchender Salzsäure suspendirt und mit Chlorgas gesättigt, so entsteht glatt *salzs. Trichloramidophenol*. Die wässerige Lösung des letzteren wird durch Chlorkalklösung in schön krystallisirende, sehr beständige *Trichlorchinonimid*,

(1) J. pr. Chem. [2] 23, 435.

$C_6HCl_3\langle{}^{NCl}_{O}\rangle$, verwandelt. Dasselbe liefert mit Aminen in alkoholischer Lösung schön krystallisirende Körper. *Dimethylanilin* liefert ein Verbindung $C_6HCl_3\langle{}^{N-C_6H_4N(CH_3)_2}_{O}\rangle$, welche unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol ist und Seide tiefgrün färbt.

F. Tiemann und P. Koppe (1) erhielten durch Erhitzen von *Brenzcatechin* mit *Chloroform* und Natronlauge *Protocatechualdehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OH)_{[3]}(OH)_{[4]}$. — *Guajacol*, $C_6H_4(OCH_3)_{[1]}OH_{[2]}$ (2), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich ist. Es löst Jod mit rothbrauner Farbe. Schwefel wird reichlich von Guajacol gelöst und beim Erkalten in schönen, gelben Krystallen abgeschieden. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Guajacols grün; diese Färbung geht auf Zusatz von Ammoniak und Natriumcarbonat in eine rothviolette über. Bei dem Vermischen von Guajacol mit concentrirter alkoholischer Kalilauge scheiden sich schneeweifse, seideglänzende, spiefsige Krystalle aus. Durch Schmelzen von Guajacol mit Kalihydrat entsteht Brenzcatechin (Ausbeute 40 Proc.). Brom verwandelt das Guajacol in *Tribromguajacol*, $C_6HBr_3(OCH_3)(OH)$. Dasselbe ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löslich und krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, bei 102° schmelzenden Nadeln. *Dimethylbrenzcatechin (Methylguajacol)*, $C_6H_4(OCH_3)(OCH_3)$, wird leicht durch sechsstündiges Digeriren von 1 Mol. Guajacol, 1 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl in Methylalkohol erhalten und bildet eine farblose, stark lichtbrechende, bei 205° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Es geht mit Brom in ein bei 92 bis 93° schmelzendes *Dibromdimethylbrenzcatechin*, $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$, über, welches in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich ist und in farblosen Prismen krystallisirt. Das

(1) Ber. 1881, 2015. — (2) JB. f. 1867, 685.

aus Guajacol dargestellte *Aethylmethylbrenzcatechin (Aethylguajacol)*, $C_6H_4(O.CH_3)(O.C_2H_5)$, ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 213° siedende Flüssigkeit. Wird Guajacolkalium in wässeriger Lösung mit Kalihydrat und Kaliumpyrosulfat geschüttelt, so bildet sich unter Erwärmung das in feinen weifsen Nadeln krystallisirende *guajacolschwefels. Kalium*, $C_6H_4(OCH_3)(OSO_3K)$. Durch Erhitzen gleicher Moleküle Guajacol und Schwefelsäure entsteht ein Gemenge von *Guajacolsulfosäuren*, aus dem sich eine *Monosulfosäure*, die ein krystallisirbares *Kaliumsalz* $C_6H_3(OCH_3)(OH)(SO_3K)$ bildet, isoliren läfst. Dasselbe krystallisirt aus 60 procentigem Alkohol in durchsichtigen, luftbeständigen Prismen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt; diese Färbung geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in eine schmutzigrothe über. Wird Guajacol mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht das bei 235 bis 240° siedende *Acetguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)(O.C_2H_3O)$. Um in das Guajacol die Aldehydgruppe einzuführen, werden 5 g desselben mit 36 g Natronhydrat, 600 ccm Wasser und 40 g Chloroform ca. 6 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Das Reactionsproduct enthält *β-m-Methoxysalicylaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OH)_{[2]}(OCH_3)_{[3]}$, und *Vanillin*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(OH)_{[4]}OCH_{3[3]}$ (1). Zur Isolirung werden aus dem Rohproduct die genannten Aldehyde zuerst mit Aether ausgeschüttelt, durch die Natriumdisulfitverbindung gereinigt und dann mit Dampf von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären behandelt. Hierbei destillirt der β-Metamethoxysalicylaldehyd über, während das Vanillin zurückbleibt. Der erstere Aldehyd ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und bildet ein gelbes, bei 264 bis 268° siedendes Oel. Er besitzt einen Geruch, welcher deutlich an den des Salicylaldehyds erinnert, wird durch Alkalien gelb gefärbt und färbt selbst die Haut gelb. Durch Eisenchlorid werden schwach alkoholische Lösungen des Aldehyds grün, mit einem Stich ins Violette, ge-

(1) JB. f. 1871, 816; f. 1874, 520; f. 1875, 482; f. 1876, 485; f. 1878, 447

färbt; selbst verdünnte Lösungen von Ammoniak und kohlens. Natrium zerstören diese Färbung. Die *Kaliumverbindung* krystallisirt aus Alkohol in tiefgelben, rosettenartig gruppirten Nadeln. Die *Ammoniakverbindung* wird als gelber, amorpher Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak versetzt. — Reines *Vanillin* siedet unter Luftabschlufs bei 285°. — Das aus Guajacöl isolirte *Kreosol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OH)_{[4]}$, ist mit dem aus α-Homovanillinsäure erhaltenen Körper (1) identisch. Es geht durch Erhitzen mit Aetzkali und Jodmethyl in das bei 214 bis 218° siedende *Dimethylhomobrenzcatechin* (*Methylkreosol*), $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(O.CH_3)_{[3]}(O.CH_3)_{[4]}$, über. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure liefert das Kreosol eine *Monosulfosäure*, deren in Nadeln krystallisirendes *Kaliumsalz* durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung blau gefärbt wird. Wird das Kreosol mit Chloroform und Aetznatron behandelt, so geht es in *m-Homo-β-m-Methoxysalicylaldehyd*, $C_6H_2(COH)_{[1]}(OH)_{[2]}(O.CH_3)_{[3]}(CH_3)_{[5]}$, über. Derselbe ist in Alkohol und Aether löslich und verhält sich dem Salicylaldehyd sehr ähnlich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

A. Kopp (2) gab eine geschichtliche Uebersicht über das *Kreosot* und die mit demselben in Beziehung stehenden Körper, welche nichts Neues enthält.

A. Claus (3) hat Seine (4) mit Andreae begonnenen Versuche über die Einwirkung von *Resorcin* auf *Oxalsäure* in Gemeinschaft mit Boris-Monblit und Lange fortgesetzt. Er bezeichnet das aus — am besten gleichen Molekülen — Resorcin und Oxalsäure durch Erhitzen auf 200° erhaltene Product als *Resorcinoxaleïn*. Das durch Verdunsten der verdünnten alkoholischen Lösung oder Fällen mit Wasser erhaltene Oxaleïn bildet lufttrocken ein rothes, in Aether ziemlich leicht lösliches Pulver und besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_7 = C_6H_3(OH)\langle{}^{CO}_{O}\rangle C{=}[C_6H_3(OH)_2]_2$. Durch Erhitzen auf 150°

(1) JB. f. 1877, 775. — (2) Monit. scientif. [3] **11**, 574. — (3) Ber. 1881, 2563. — (4) JB. f. 1877, 561.

verliert es ein Mol. Wasser und geht in das in Aether kaum mehr lösliche Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6 = C_6H_3(OH)\left\langle{CO \atop O}\right\rangle C = {C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\Big\}O$ über. Dieses kann auf 250° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Von Alkohol wird das Anhydrid schwerer gelöst als das ursprüngliche Product; aus der alkoholischen Lösung wird durch Wasser die hydratische Verbindung ausgefällt. In Alkalien löst das Resorcinoxaleïn sich leicht; die concentrirten Lösungen sind intensiv roth bis braun gefärbt. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung entwickeln die Lösungen eine lebhafte moosgrüne Fluorescenz. Durch Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Resorcin. Durch Erhitzen des Oxaleïns mit Wasser auf 270° oder alkoholischem Ammoniak auf 200° wurden keine Resultate erhalten. Bei der Destillation mit Zinkstaub traten als Hauptproducte Benzol und Phenol auf. Essigsäureanhydrid liefert eine *Diacetylverbindung* und eine *Triacetylverbindung*. Durch überschüssiges Brom wird ein *Pentaresorcinoxaleïn*, $C_{20}H_7Br_5O_6$, gebildet, welches nach dem Trocknen ein feurig dunkelrothes Pulver darstellt, welches mit Metalloxyden leicht Salze giebt. Salpetersäure wirkt auf das Oxaleïn unter gewöhnlichen Umständen sehr heftig ein, wobei Trinitroresorcin und Oxalsäure entstehen; in Eisessig entsteht ein *Tetranitroresorcinoxaleïn*, $C_{20}H_8O_6(NO_2)_4$, welches dem Oxaleïn sehr ähnliches Verhalten zeigt. Das Oxaleïn wird von concentrirter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, ohne Veränderung zu erleiden, bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Erwärmt man aber die Lösung in Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit auf 110°, so geht das Oxaleïn in eine *Trisulfosäure*, $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$, über, welche mit *Baryum* und *Blei* dunkelrothe Salze bildet.

G. Fraude (1) erhielt durch Erhitzen von 1 Mol. Weinsäure und 2 Mol. Resorcin mit oder ohne Schwefelsäure auf 165 bis 168° einen in Alkalien mit rother Farbe löslichen Körper, dessen Lösungen starke Fluorescenz zeigen und welchen

(1) Ber. 1881, 2558.

Er als *Resorcintartreïn* bezeichnet. Dasselbe ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Die stark alkalische Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt. Die *Bromverbindung* löst sich mit prächtig carmoisinrother Farbe in kohlens. Alkalien. Eine dem Resorcintartreïn ganz ähnliche Verbindung, das *Resorcincitreïn*, entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure oder Chlorzink. Die rothe alkalische Lösung dieser Substanz zeigt eine ausgezeichnete blaue Fluorescenz.

M. Wittenberg (1) hat das Verhalten des *Resorcins* gegen *Citronensäure* (2) in Gegenwart von Schwefelsäure studirt. Wird ein Gemenge von 60 g Citronensäure (bei 150° getrocknet), 60 g Resorcin und 150 g concentrirter Schwefelsäure etwa eine Stunde auf 180° erhitzt, so geräth die Schmelze in starkes Schäumen und es entweichen Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Dabei scheidet sich das neue Product als stark braun gefärbte, zum Theil harzige Masse ab. Dieselbe wird abfiltrirt, getrocknet und mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus der heifs filtrirten salzs. Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Das so erhaltene *Resocyanin*, $C_{21}H_{18}O_6$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heifsem, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in Aether und krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 185° schmelzen. Die alkalische Lösung ist farblos und hat eine schön blaue Fluorescenz. Wird eine kalte alkoholische Lösung des Resocyanins mit überschüssigem Brom versetzt, so entsteht *Resocyaninhexabromid*, $C_{21}H_{12}Br_6O_6$, welches aus Alkohol in glänzenden, schwach rosarothen Blättchen krystallisirt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 250° unter theilweiser Zersetzung. Salpetersäure liefert mit Resocyanin ein krystallisirendes *Nitroderivat*. Wird Resocyanin mit dem doppelten

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 125. — (2) Vgl. das vorhergehende Referat.

ewicht Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht, so ht es in ein *Diacetylderivat*, $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$, über, welches bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt, welche in Wasser ar schwer, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind. em Resocyanin kommt wahrscheinlich die Constitution : [-CH_2-C_6H_4.OH]-[-C(=O_2=C_6H_4)-]-CH_2-O-C_6H_4OH zu.

R. Benedikt und A. v. Hübl (1) erhielten *Dinitro-orcin*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$, durch Einleiten von salpetriger Säure ein Gemenge von 1 Thl. *Dinitrosoresorcin* (2) und 10 Thln. ther, bis letzterer vollständig in Lösung gegangen ist. Hierf wird die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser ausgeüttelt, der Aether zum Theil abdestillirt und der Rest in er Schale verdunstet. Der Rückstand wird zerrieben, mit ltem Wasser ausgewaschen und schliefslich aus verdünntem kohol umkrystallisirt. Das Dinitroresorcin krystallisirt in llgelben, bei 142° schmelzenden Blättchen, die theilweise blimirbar sind und bei starkem Erhitzen verpuffen. Das *liumsalz* krystallisirt in orangegelben, leicht löslichen Prismen. s *Ammoniumsalz* bildet rothgelbe, sammetglänzende Drusen. cht man Dinitroresorcin mit kohlens. Baryt, so entsteht das kaltem Wasser fast unlösliche *neutrale Baryumsalz*, $C_6H_2(NO_2)_2$Ba, welches kleine, gelbe Nadeln bildet. Das Dinitroresorcin ht beim Erwärmen schon durch sehr stark verdünnte Salpetersäure vollständig in Trinitroresorcin über. Schwefelammonium verwandelt es in das bei circa 170° schmelzende *Nitro-amidoresorcin*, $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$, welches schwer in Wasser, cht in Alkohol und Aether löslich ist. Letzteres verbindet h mit Säuren und Alkalien. Die Salze der Alkalien reduciren hon in der Kälte ammoniakalische Silberlösungen und geben t Bleisalzen einen rothbraunen, flockigen, mit Barytsalzen nach iger Zeit einen schwarzen krystallinischen Niederschlag. Das *nmoniaksalz* bildet schöne Nadeln. Das *schwefels. Nitro-amidoresorcin*, $[C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2]_2.H_2SO_4$, krystallisirt in

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 1052; Ber. 1881, 1714 (Ausz.). — (2) JB. f. 1875, 429.

feinen, bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — *Trinitroresorcin (Styphninsäure)* wird am besten durch Erwärmen des nach der Methode von Stenhouse und Groves bereiteten Dinitrosoresorcins (1) dargestellt. Das durch Reduction von Trinitroresorcin mit Schwefelammonium erhaltene *Dinitroamidoresorcin (Styphnaminsäure)*, $C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OH)_2$, bildet kupferrothe, glänzende, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Blättchen, die bei circa 190° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Alkalien leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird es erst beim Kochen gelöst. — *Mononitrodiazoresorcin* scheidet sich als ein brauner, krystallinischer, in Alkohol löslicher Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Nitroamidoresorcin in verdünnter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit behandelt. — Läfst man jedoch einen Ueberschufs von Kaliumnitrit auf eine Lösung von Nitroamidoresorcin oder Dinitroamidoresorcin einwirken, so entsteht das *Kaliumsalz* des *Dinitrodiazoresorcins*, $C_6HN_4O_6K = C_6H[(NO_2)_2(OK)]\langle{}^{N=N}_{O}\rangle$. Dasselbe krystallisirt aus sehr concentrirten wässerigen Lösungen, aus verdünnter Schwefelsäure und beim Vermischen seiner Lösung mit Alkohol wasserfrei und bildet feine gelbe Nadeln ohne Flächenschimmer. Bei langsamem Auskrystallisiren aus verdünnter wässeriger Lösung erhält man es mit 1 Mol. Wasser in compacten braunen Prismen mit blauem Flächenschimmer. Es ist leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich und explodirt durch Erhitzen, Schlag u. s. w. sehr heftig. Beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure geht es in die gelben, beim Erhitzen verpuffenden Krystalle des freien *Dinitrodiazoresorcins* über. Die *Krystallform* des letzteren wurde von Brezina bestimmt. System triklin. a : b : c = 1,677 : 1 : 2,530; ξ = 90°9′; η 100°57′; φ = 90°10′; Formen : a (100), c (001), d (101), e ($\bar{1}$01), m (110), n (1$\bar{1}$0), p ($\bar{1}$11). Habitus : säulenförmig nach der Zone a d c e. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Wird das Dinitrodiazoresorcin mit

(1) JB. f. 1877, 575.

nge erwärmt, so entstehen der Hauptsache nach ein *Tetra-iresorcin* und in geringer Menge eine Substanz von der mensetzung eines *Dinitroresorcins*. Das Tetranitrodi-n, $C_{12}H_6N_4O_{12}$ = $C_6H(NO_2)_2(OH)_2$-$C_6H(NO_2)_2(OH)_2$, ist alöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht lös-Aether und Essigsäure und schmilzt bei 268°. Durch ersäure wird es nicht verändert. Sein saures *Kaliumsalz* llisirt in rothen Nadeln. Der dem Dinitroresorcin *isomere* r, welcher ausschliefslich beim Kochen von Dinitrodiazo-n mit *alkoholischer* Kalilauge erhalten wird, bildet hellbraune, glänzende, bei 210° schmelzende Blättchen. Er ist schwer lendem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Von Salpeter-wird er nicht verändert und ist daher kein Dinitroresorcin.
ach P. Weselsky und R. Benedikt (1) liefern der *chinonmonomethyläther* und der *Hydrochinonmonoäthyläther* Weselsky's Reagens (2) oder rother rauchender Salpeter-in ätherischer Lösung je drei Körper. Der eine scheidet ns der ätherischen Lösung in kleiner Menge in gelben n ab. Das aus dem Hydrochinonmonomethyläther ge-ne Product schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Chloro-ei 213°. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kalter nge. Beim Erwärmen mit Kalilauge giebt es eine rothe g, in welcher Säuren einen amorphen, flockigen Nieder-hervorbringen. Die ätherischen Mutterlaugen enthalten swei Producte, einen mit Wasserdampf flüchtigen Mono-und einen nicht flüchtigen Dinitrohydrochinonäther. Sie n durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ge-. *Mononitrohydrochinonmonomethyläther*, $C_6H_3(NO_2)(OH)$ H_3), bildet orangegelbe, bei 83° schmelzende, dem o-Nitro-ähnlich riechende Nadeln. *Dinitrohydrochinonmono-äther*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)(OCH_3)$, krystallisirt in flachen, bei hmelzenden Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet grünglänzende n. *Mononitrohydrochinonmonoäthyläther*, $C_6H_3(NO_2)(OH)$ H_5), bildet gelbe, bei 83° schmelzende Nadeln, geht durch

Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 258. — (2) Mit N_2O_3 gesättigte rsäure.

Reduction in *Monoamidohydrochinonmonoäthyläther* über, dessen *salzs. Salz* $C_6H_3(NH_2)(OH)(O.C_2H_5).HCl$ grofse compacte Krystalle bildet. *Dinitrohydrochinonmonoäthyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)(O.C_2H_5)$, bräunlichgelbe, bei 71° schmelzende Nadeln. Der *Monoäthyläther des Orcins* liefert mit dem genannten Reagens ganz analoge Producte und zwar einen in Aether löslichen Farbstoff, der aus Alkohol rothe Nadeln bildet und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist, einen flüchtigen, bei 54° schmelzenden und einen nicht flüchtigen, bei 103° schmelzenden *Mononitroorcinmonoäthyläther*, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)(OH)(O.C_2H_5)$.

G. Magatti (1) erhielt durch Reduction von *Nitrodimethylhydrochinon* (2) das bei 80° schmelzende und bei 270° unter theilweiser Zersetzung siedende *Amidodimethylhydrochinon* (3), welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daraus gut krystallisirt. Das *salzs. Salz* krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Die Base liefert eine Diazoverbindung, aus welcher neben wenig Oel ein in Säuren mit fuchsinrother Farbe lösliches Harz, aber kein Pyrogallussäuredimethyläther erhalten wird.

F. Tiemann und W. H. Max Müller (4) haben die aus *Hydrochinon* und *Methylhydrochinon* mit Chloroform und Alkalien entstehenden Aldehyde und Säuren untersucht. Da die aus Hydrochinon gewonnene Dioxybenzoësäure mit der von Hlasiwetz und Habermann (5) aus Gentisin gebildeten *Gentisinsäure* identisch ist, so bezeichnen sie auch den zugehörigen Aldehyd als *Gentisinaldehyd*. Dieser Aldehyd wird durch 6- bis 8stündiges Erhitzen von 10 g Hydrochinon, 550 ccm Natronlauge von 18 Proc. und 100 g Chloroform auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln dargestellt. Das Reactionsproduct wird mit Schwefelsäure angesäuert, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die durch Abdestilliren der gröfseren Menge des Aethers concentrirten Aetherauszüge werden mit 100 ccm einer

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 353. Ber. 1881, 70, 2830 (Ausz.). — (2) JB. f. 1878, 565. — (3) Vgl. Mühlhäuser S. 544. — (4) Ber. 1881, 1985. — (5) JB. f. 1874, 901; f. 1876, 874

25 procentigen Lösung von saurem schwefligs. Natrium geschüttelt. Dadurch werden der Aldehyd nebst etwas Hydrochinon gelöst, während das unangegriffene Hydrochinon in der ätherischen Lösung bleibt. Durch Zersetzen der Disulfitlösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether wird der rohe Gentisinaldehyd isolirt. Um ihn von Hydrochinon zu befreien, wird derselbe zum zweiten Male mit Natriumdisulfit zusammengebracht, die erhaltene Verbindung wiederholt mit Aether geschüttelt, um das Hydrochinon auszuziehen, schliefslich mit Schwefelsäure zersetzt und der Aldehyd mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des letzteren wird der Aldehyd als braunes, im Vacuum bald erstarrendes Oel gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Dieser Gentisinaldehyd, $C_6H_3(COH)_{[1]}OH_{[2]}OH_{[5]}$, ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, schwer löslich in Ligroïn. Seine wässerige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; beim Stehen derselben an der Luft geht diese Färbung bald in eine schmutzig-braune über. Eisenchlorid ruft in den wässerigen Lösungen des Gentisinaldehyds eine blaugrüne Farbenreaction hervor, welche rasch wieder verschwindet, namentlich auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids. Nach kurzem Erwärmen einer alkoholischen Auflösung gleicher Moleküle Gentisinaldehyd und *Anilin* wird beim Verdunsten des Alkohols die *Verbindung* $C_6H_3(CH.N.C_6H_5)_{[1]}OH_{[2]}OH_{[5]}$ in schönen, rothen, flachen Nadeln erhalten, welche in Wasser fast unlöslich sind und deren alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine schnell wieder verschwindende, rein grüne Farbe annimmt. Durch Schmelzen mit der zehnfachen Menge Aetzkali geht der Gentisinaldehyd in *Gentisinsäure* über. Diese Säure wird erhalten, wenn man die Schmelze mit Schwefelsäure ansäuert, mit Aether ausschüttelt, den letzteren abdestillirt und den Rückstand in Wasser auflöst. Diese Lösung wird mit essigs. Blei versetzt und filtrirt, dann das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und abgedampft, wobei die Säure zurückbleibt. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Benzol und Chloroform und krystallisirt in

weifsen Nadeln, welche bei 196 bis 197° schmelzen. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Hydrochinon. Wässerige Lösungen der Gentisinsäure werden durch Eisenchlorid charakteristisch kornblumenblau gefärbt. Diese Färbung geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in eine schmutzig-rothe über. Schwach alkalische Lösungen der Gentisinsäure färben sich bei längerem Stehen an der Luft nach und nach schön roth. — Zur Darstellung von *Monomethylhydrochinon* $C_6H_4(OH)O.CH_3$ (1) werden 50 Thle. Hydrochinon in Methylalkohol gelöst und mit 25,5 Thln. Kalihydrat und 64,5 Thln. Jodmethyl in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben digerirt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist. Man verdunstet den Methylalkohol und unterwirft den Rückstand der Destillation im Dampfstrom. Dabei geht das gebildete *Dimethylhydrochinon* (Schmelzpunkt 56°) über. Aus dem Rückstande werden Hydrochinon und Methylhydrochinon nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen, dann die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol behandelt, wobei das Hydrochinon ungelöst bleibt. Das nach Abdestilliren des Benzols erhaltene Methylhydrochinon wird durch Destillation gereinigt. Es siedet bei 242° und krystallisirt aus Ligroïn in weifsen, flachen, bei 53° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen von 7,5 g dieses Methylhydrochinons mit 750 ccm 18 procentiger Natronlauge und 75 g Chloroform entsteht *m-Methoxysalicylaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}OH_{[2]}(O.CH_3)_{[5]}$. Derselbe wird durch Destillation mit Wasserdampf von dem unveränderten Monomethylhydrochinon befreit und durch Darstellung seiner Natriumdisulfitverbindung gereinigt. Er siedet in einer Atmosphäre von Kohlensäure unzersetzt bei 247 bis 248°. Bei niederer Temperatur erstarrt er zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche schon bei + 4° wieder schmilzt. Er besitzt einen aromatischen Geruch, welcher etwas an den des Salicylaldehyds erinnert und färbt wie dieser die Haut intensiv gelb. In Wasser ist er

(1) Vgl. v. Rakowsky, neues Handwörterbuch der Chemie 2, 560.

wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid charakteristisch blaugrün gefärbt. In Alkalien ist er mit gelber Farbe löslich. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure bei 140 bis 150° entsteht Chlormethyl und Gentisinaldehyd. Mit *Anilin* vereinigt sich der m-Methoxysalicylaldehyd zu einem in rothen, bei 59° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Condensationsproduct* $C_6H_3(CHNC_6H_5)_{[1]}OH_{[2]}(OCH_3)_{[5]}$. Wird der Aldehyd in Methylalkohol gelöst und mit Aetznatron und Jodmethyl behandelt, so geht er in *Dimethylgentisinaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(O.CH_3)_{[2]}(O.CH_3)_{[5]}$, über. Letzterer wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, weifse, bei 51° schmelzende Nadeln. Unter Luftabschlufs siedet er unzersetzt bei 270°. Er ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Eisenchlorid giebt er keine Farbenreaction, von concentrirter Schwefelsäure wird er orangeroth gefärbt. In trockenem Zustande ist der Aldehyd vollständig geruchlos; beim Erwärmen entwickelt er einen Geruch, welcher an Kohlrüben erinnert. Wird der Dimethylgentisinaldehyd (1 Thl.) in 50 Thln. heifsem Wasser vertheilt, mit einigen Tropfen Kalilauge und dann allmählich mit einer Auflösung von 0,7 Thln. Kaliumpermanganat in 70 Thln. Wasser versetzt, so geht er in *Dimethylgentisinsäure*, $C_6H_3(COOH)_{[1]}(O.CH_3)_{[2]}(O.CH_3)_{[5]}$, über. Ist alles Kaliumpermanganat eingetragen, so kocht man auf, damit das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich absetze, filtrirt, dampft das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und fällt aus der concentrirten Lösung die Dimethylgentisinsäure aus. Dieselbe löst sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, bei 76° schmelzenden Nadeln. Das *Kupfersalz* ist in Wasser fast unlöslich; das *...salz* krystallisirt aus Wasser in prismatischen Krystallen, *Silbersalz* bildet feine Nadeln. — Läfst man auf die Natriumverbindung des m-Methoxysalicylaldehyds, welche durch Auf... von 2 Thln. des letzteren und 0,6 Thln. Natron in Me...alkohol und Abdampfen gewonnen wird, eine Auflösung von

1,5 Thln. Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Aether einwirken, so entsteht der bei 63° schmelzende *Acet-m-methoxysalicylaldehyd*, $C_6H_3(COH)_{[1]}(O.C_2H_3O)_{[2]}(O.CH_3)_{[5]}$, welcher ziemlich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und in feinen weifsen Nadeln krystallisirt. — Wird der m-Methoxysalicylaldehyd 6 Stunden mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, so geht er in *Essigsäureacet-m-methoxysalicylaldehyd*, $C_6H_3[CH.(OC_2H_3O)_2]_{[1]}(O.C_2H_3O)_{[2]}(O.CH_3)_{[5]}$, über. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und bildet concentrisch gruppirte, bei 69 bis 70° schmelzende Nadeln. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er prächtig orangeroth gefärbt. — Werden 2 Thle. m-Methoxysalicylaldehyd mit 3 Thln. gepulvertem und entwässertem essigs. Natrium und 5 Thln. Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht, so entsteht *m-Methoxycumarin*, $C_6H_3(O.CH_3)_{[5]}$ =(-CH=CH-CO$_{[1]}$-O$_{[2]}$-). Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in weifsen, tafelförmigen, bei 103° schmelzenden Krystallen. — Wird der Acet-m-methoxysalicylaldehyd mit 6,54 Thln. Kaliumpermanganat oxydirt, so geht er in die nicht isolirte *Acet-m-methoxysalicylsäure* über, aus welcher durch Erhitzen mit Natronlauge *m-Methoxysalicylsäure* $C_6H_3(COOH)_{[1]}OH_{[2]}(O.CH_3)_{[5]}$ (1) erhalten wird. Dieselbe ist leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen, bei 142° schmelzenden Nadeln. Ihre wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid hellblau. Das *Silbersalz* bildet feine weifse Nadeln.

Nach T. E. Thorpe (2) wird die theoretische Ausbeute an *Pyrogallussäure* erhalten, wenn man 10 g Gallussäure und 30 ccm Glycerin im Sandbade so lange auf 190 bis 200° erhitzt, als noch Blasen von Kohlensäure auftreten.

P. Weselsky und R. Benedikt (3) haben die Einwirkung

(1) JB. f. 1865, 368; f. 1866, 386. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 990; Chem. News **43**, 109. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 639.

ı *salpetriger Säure* auf *Pyrogallussäureäther* (1) studirt. *Pyrolussäuremonoäthyläther* geht dadurch in ätherischer Lösung einen mit Wasserdampf nicht flüchtigen *Mononitropyrogallusıremonoäthyläther* $C_6H_2 . (NO_2)(OH)_2(O . C_2H_5)$ über, welcher ı Wasser mit 1 Mol. H_2O in gelben goldglänzenden Blättın oder schönen Nadeln krystallisirt. Wasserfrei schmilzt er 139° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillirbar. n Alkalien wird er mit schön rother Farbe gelöst. *Pyrolussäurediäthyläther* wird in ätherischer Lösung durch das esels ky'sche Reagens (S. 553) in *salpetersaures Aethylcedriret*, $H_{24}O_6 . HNO_3$, und *Mononitropyrogallussäurediäthyläther*, $H_2(NO_2)(OH)(O . C_2H_5)_2$, verwandelt. Das erstere bildet purfarbene, an der Luft dunkel werdende Nadeln, welche ch Wasser in Salpetersäure und *Aethylcedriret* zerfallen. r zweite krystallisirt in fast weifsen Nadeln, welche bei 123° ımelzen und in Alkalien sich mit gelber Farbe lösen. Er ist ıtillirbar und verflüchtigt sich auch langsam mit Wassernpfen. *Pyrogallussäuretriäthyläther* wird in Eisessig durch *lpetersäure* in den bei 73° schmelzenden *Dinitropyrogallusıretriäthyläther*, $C_6H(NO_2)_2(O . C_2H_5)_3$, umgewandelt. Letzer krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, glänzenden Nadeln d geht bei weiterer Nitrirung in geringe Mengen des *Trinropyrogallussäuretriäthyläthers*, $C_6(NO_2)_3(O . C_2H_5)_3$, über, welır aus Alkohol in schwach gelben, bei 93° schmelzenden Nan krystallisirt; der gröfsere Theil der Substanz wird zerstört.

L. Barth (2) erhielt bei der Einwirkung von salpetriger ure auf eine abgekühlte ätherische Lösung von Pyrogallusıre *Mononitropyrogallol*, $C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. Dasselbe ist schwer kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich und krystallisirt mit Mol. H_2O in langen dicken Prismen. Nach v. Lang gehören ı Krystalle dem rhombischen System an. a : b : c = 42 : 1 : 0,493; (110) (101) (100). Die wässerige Lösung des ınonitropyrogallols ist gelb. Sie wird auf Zusatz von Alkalien

(1) JB. f. 1876, 451; f. 1878, 568. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) ı, 1037.

gelbroth, von Kalkwasser tief dunkelroth. Eisenchlorid giebt eine grüne, etwas ins Bräunliche ziehende Farbenreaction, welche auf Zusatz von Soda röthlich wird. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in ein *Amidopyrogallol* verwandelt, dessen *salzsaures Salz*, $C_6H_2(OH)_3(NH_2).HCl$, in Prismen krystallisirt. Seine Lösung giebt mit Alkalien blaue Färbungen.

C. Hefs (1) stellte das *p-Amidotoluol-o-sulfhydrat*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(SH)_{[2]}$, dar. Dasselbe entsteht, wenn man das bei 44° schmelzende *Chlorid* der aus *p-Nitrotoluol* gebildeten *Sulfosäure* (2) mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Alkalien und Säuren und bildet bei 42° schmelzende Krystalle. Das *salzsaure Salz*, $C_7H_6(NH_2)(SH).HCl$, krystallisirt in Prismen oder sechsseitigen Tafeln. In Berührung mit der Luft oxydirt es sich langsam zu Disulfid; diese Umwandlung geht schneller vor sich, wenn man die salzsaure Lösung mit Eisenchlorid kocht, wobei salzsaures Disulfid in feinen langen Nadeln ausfällt. Mit Quecksilberchloridlösung giebt es eine krystallinische, atlasglänzende, mit alkalischer Bleilösung eine flockige gelbe Fällung. Wird das Amidomercaptan mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht; so entsteht die bei 195° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_7H_6(SH)NH\text{-}C_2H_3O$, welche aus Alkohol und feinen Nadeln krystallisirt. — Das bei 36° schmelzende *Chlorid* der aus *o-Nitrotoluol* und rauchender Schwefelsäure bei 150 bis 160° entstehenden *Sulfosäure* geht mit Zinn und Salzsäure in ein ölförmiges, farbloses, mercaptanartig riechendes, in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren lösliches *Amidotoluolsulfhydrat* über. Das *salzsaure Salz* desselben krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche im Vacuum getrocknet 1 Mol. Wasser zurückhalten. Die salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Abscheidung eines Disulfids; mit Quecksilberchlorid entsteht eine in atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, mit alkalischer Bleilösung eine gelbe Fällung. Beim Erhitzen mit Säuren oder Säurechloriden entstehen keine Anhydrobasen. Wird o-Nitrotoluol bei niedriger Temperatur,

(1) Ber. 1881, 488. — (2) JB. f. 1874, 688.

nämlich bei circa 120° mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht *o-Nitro-p-toluolsulfosäure* (1), deren nicht erstarrendes *Chlorid* mit Zinn und Salzsäure in ein ölförmiges zähflüssiges *Amidosulfhydrat* verwandelt wird. Dasselbe oxydirt sich an der Luft zu einem krystallisirenden Disulfid. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche im Vacuum getrocknet kein Krystallwasser enthalten. Die *Quecksilberverbindung* bildet lange, glänzende Nadeln. Mit Essigsäureanhydrid entsteht keine Anhydrobase, sondern eine bei 240° schmelzende *Acetylverbindung*. Dieselben Amidotoluolsulfhydrate, welche aus o-Nitrotoluol entstehen, werden erhalten, wenn man von den beiden aus o-Toluidin und rauchender Schwefelsäure gebildeten o-Toluidinsulfosäuren ausgeht. Wird die aus Toluol gebildete Toluol-p-sulfosäure nitrirt, so soll nach A. Wolkow (2) m-Nitrotoluol-p-sulfosäure entstehen. Nach C. Hefs wird jedoch *o-Nitrotoluol-p-sulfosäure* gebildet, weil das aus der Säure erzeugte Amidotoluolsulfhydrat mit demjenigen aus o-Nitrotoluol identisch ist, dessen Acetylverbindung bei 240° schmilzt. Von den beiden aus p-Toluidin und Schwefelsäure entstehenden Sulfosäuren (3) ist die schwerer lösliche und rhombische Tafeln bildende Säure p-Toluidin-o-sulfosäure und liefert das oben erwähnte *p-Amidotoluol-o-sulfhydrat*. Die leichter lösliche, in Nadeln krystallisirende *Amidotoluol-m-sulfosäure* giebt ein zähflüssiges, nicht erstarrendes *Chlorid*, aus welchem durch Reduction *p-Amidotoluol-m-sulfhydrat*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(SH)_{[3]}$, gebildet wird. Dieses ist ein dickflüssiges Oel, welches sich langsam an der Luft oxydirt, mit alkalischer Bleilösung eine gelbe amorphe Fällung und mit Quecksilberchlorid eine weiße, krystallinische Verbindung liefert. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(SH).HCl$, krystallisirt in Nadeln. Kocht man das Amidomercaptan oder dessen Chlorhydrat kurze Zeit mit krystallisirbarer Ameisensäure am Rückflußkühler, übersättigt mit Kali und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht

(1) Vgl. JB. f. 1869, 400; f. 1870, 743. — (2) JB. f. 1870, 743. — (3) JB. f. 1869, 686.

Methenylamidotoluolmercaptan, $C_7H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$, als ein farbloses, angenehm riechendes, in Wasser untersinkendes Oel über, welches in der Winterkälte erstarrt, bei 15° schmilzt und bei 255° siedet. Es ist löslich in Alkohol und Aether und bildet mit Säuren Salze, die jedoch beim Eindampfen zerfallen. Das *Platindoppelsalz*, $[C_7H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle CH.HCl].PtCl_4$, krystallisirt in schönen Nadeln. In analoger Weise wird mit Essigsäureanhydrid das der Methenylverbindung gleichende *Aethenylamidotoluolmercaptan*, $C_7H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$, erhalten, welches auch ein *Platindoppelsalz* bildet. Das aus dem Amidomercaptan oder dessen salzs. Salz mit Benzoylchlorid bereitete *Benzenylamidotoluolmercaptan*, $C_7H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$, krystallisirt in feinen weifsen, bei 125° schmelzenden Nadeln. Das *Chlorhydrat* bildet tafelförmige Krystalle, welche in Salzsäure schwer löslich und durch Wasser zersetzlich sind. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Nadeln.

A. W. Hofmann und W. v. Miller (1) haben behufs directer Nitrirung des käuflichen *Kresols* (2) 2 Thl. desselben, gelöst in der gleichen Menge Eisessig, mit 3 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, die mit der doppelten Menge Eisessig versetzt waren, zusammengebracht. Hierbei entstehen neben drei isomeren *Mononitrokresolen* $C_6H_3(CH_3)(OH)NO_2$ ein *Dinitrokresol*. Dieses kann aus dem nach dem Eingiefsen der Masse in Wasser gewonnenen Rohproduct mittelst Destillation im Dampfstrom leicht abgeschieden werden, da dasselbe mit den Dämpfen zuletzt übergeht; es ist mit dem bekannten (3) Dinitrokresol (Schmelzpunkt 83°) identisch. Die zuerst übergehenden Nitro-

(1) Ber. 1881, 567. — (2) JB. f. 1876, 452. — (3) Beilstein und Kreufsler, JB. f. 1866, 360; Armstrong und Field, JB. f. 1874, 476; Martius und Wichelhaus, JB. f. 1869, 454; Wichelhaus, JB. f. 1874, 479; Wagner, JB. f. 1874, 755; v. Pechmann, JB. f. 1874, 479; Piccard, JB. f. 1875, 428.

ucte enthalten ein bei 69,5° schmelzendes *Mononitrokresol*, aus dem anfänglich erhaltenen Oel auskrystallisirt. Aus hol gereinigt stellen sie gelbe, oft zolllange Prismen vor, n Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihre *Kaliumverung* bildet granatrothe rhombische Tafeln, das *Silbersalz* zu heln vereinigte rothe Nadeln. Der *Methyläther*, welcher gens nicht genauer untersucht wurde, entsteht durch Einung von Jodmethyl (2 Thl.) auf das Kalisalz (1 Thl.) unter tz von Methylalkohol im verschlossenen Rohr während er Stunden auf 115 bis 120°; derselbe geht durch Reduction t in *Monoamidokresylmethyläther*, $C_6H_3(CH_3)NH_2(OCH_3)$, , eine durch Destillation mit Wasserdampf leicht zu reinie Substanz, die flüssig und farblos ist, am Lichte bald elt und bei 223° siedet. Ein mit dem besprochenen idenes Mononitrokresol entstand durch directe Nitrirung aus m *o-Kresol*. Nach Hofmann und v. Miller ist es ein vat der *Constitution* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[2]}NO_{2[3]}$, da sie fandafs leicht eine *Methenylverbindung* (1) entsteht, wenn das elst Zinn und Salzsäure daraus dargestellte *salzs. Monolokresol* mit ameisens. Natrium (gleiche Mol.) destillirt wird. es *Methenylamidokresol*, $C_6H_3(CH_3)=[-N=,-O-]\equiv CH$, erstarrt seiner Entstehung in der Vorlage zu Krystallen, die nach Reinigung durch Destillation bei 38 bis 39° schmelzen und 200° sieden. — Das Oel, woraus sich das beschriebene feste okresol abgeschieden hatte, wurde einer niederen Tempe-r durch eine Kältemischung ausgesetzt, um die krystallinin Producte abzuscheiden und danach rectificirt. Es stellte nn ein neues flüssiges *Mononitrokresol* vor vom Siedepunkte bis 230° (unter Bräunung). Der daraus gewonnene *Monolokresolmethyläther*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)$-OCH_3 ist eine schön tallisirende farblose, zwischen 52 und 53° schmelzende Subz. Auch dieses Nitrokresol liefs sich direct aus o-Kresol nnen; Hofmann und v. Miller halten dafür, dafs in

1) Vgl. Hübner, Anhydroverbindungen S. 431 f. und Ladenburg, f. 1876, 698 f.

demselben (gemäfs den geläufigen Ansichten) die Nitrogruppe zum Hydroxyl die Parastellung einnehme und zwar führen Sie dem entsprechend an, dafs eine Methenylverbindung daraus nicht erhalten werden konnte; wenigstens nicht glatt. Es scheint indefs, da eine geringe Menge einer solchen vom Schmelzpunkte 45 bis 46° mittelst Destillation mit ameisens. Natrium aus dem salzs. Amidokresol des flüssigen Nitrokresols entstand, dafs dieses keine einheitliche Verbindung vorstellte. Die gleiche *Methenylverbindung* vom Schmelzpunkt 45° konnte aus dem von Armstrong und Thorpe (1) dargestellten, bei 33° schmelzenden *Mononitrokresol* des p-Kresols gewonnen werden, nachdem es in die salzs. Amidoverbindung übergeführt war (durch Destillation mit ameisens. Natrium). Hiernach besitzt das letztere Mononitrokresol die Constitution $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NO_{2[3]}OH_{[4]}$; dasselbe giebt bei einer Temperatur von 140 bis 150° nach dem oben angegebenen Verfahren einen zwischen 36 und 38° schmelzenden *Monoamidkresolmethyläther*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)$-OCH_3. — Als Nebenproduct bei der Darstellung des Mononitro-p-Kresols konnte Essigsäure und Propionsäure, aber ein isomeres Nitroderivat nicht nachgewiesen werden.

E. Nölting und E. Salis (2) haben einige *Nitroderivate von Kresolen* (3) dargestellt. Das *Dinitro-o-kresol* entsteht durch Ueberführen von reinem o-Toluidin in die Diazoverbindung und Erwärmen der letzteren mit verdünnter Salpetersäure, oder durch Sulfuriren von o-Kresol und schwaches Erwärmen der in Wasser gegossenen Lösung mit Salpetersäure. Es wird ferner erhalten, wenn man das aus Acet-o-toluid entstehende *Nitrotoluidin*, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$, in die Diazoverbindung verwandelt und letztere mit Salpetersäure zersetzt. Das Dinitro-o-kresol schmilzt bei 86°. Nach Nölting und Salis ist es mit dem früher (4) als *Saffransurrogat* beschriebenen Körper identisch. Da der Aethyläther dieses Dinitro-o-kresols sich zu einem *Diamido-*

(1) JB. f. 1876, 452. — (2) Ber. 1881, 986. — (3) Vgl. Städel's Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aether von Phenolen in diesem Bericht S. 521. — (4) JB. f. 1875, 428.

äthyl-o-kresol reduciren läſst, aus welchem ein dem *Chrysoïdin* (1) analoger Körper erhalten werden kann, so nehmen Sie an, daſs die beiden Amidogruppen dieses Diamidoäthyl-o-kresols, resp. die Dinitrogruppen des Dinitro-o-kresols sich in der Metastellung befinden. Da nun aber das Dinitro-o-kresol aus dem oben erwähnten Nitrotoluidin gebildet wird, bei welchem Amidogruppe und Nitrogruppe sich in der Parastellung befinden, so kommt dem Dinitro-o-kresol die Constitution : $C_6H_2 . OH_{[1]}CH_{3[2]}NO_{2[4]}NO_{2[6]}$ zu. — Das aus dem Aether des *Dinitro-p-kresols* vom Schmelzp. 84° dargestellte *Diamidoäthyl-p-kresol* liefert mit Diazobenzolchlorid einen dem Chrysoïdin ähnlichen Farbstoff, mit Natriumnitrit entsteht ein dem *Vesuvin* (*Triamidoazobenzol*) (2) ähnlicher Körper. — *Trinitro-m-kresol* entsteht, wenn man m-Kresol aus Thymol in die Sulfosäure umwandelt und die letztere nitrirt. Es schmilzt bei 106°.

F. Tiemann und F. Streng (3) haben bewiesen, daſs dem *Orcin*, wie schon Vogt und Henninger (4) früher vermutheten, die Constitutionsformel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}OH_{[3]}OH_{[5]}$ zukommt, indem es Ihnen gelang, das *Dimethylorcin* durch Oxydation in *Dimethyl-α-resorcylsäure* überzuführen. Das Orcin konnte direct nicht durch Schmelzen mit Aetzkali in eine Dioxybenzoësäure umgewandelt werden. Das *Dimethylorcin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[5]}$, wird erhalten, indem man eine Auflösung von 1 Thl. wasserfreiem Orcin, 1 Thl. Kalihydrat und 3 Thln. Jodmethyl in Methylalkohol am Rückfluſskühler etwa 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach beendigter Reaction setzt man etwas Wasser hinzu, destillirt den Methylalkohol ab, säuert den Rückstand mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit fünfprocentiger Kalilauge geschüttelt, welche das Orcin und Monomethylorcin auflöst, während das Dimethylorcin in der ätherischen Lösung bleibt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wird das Dimethylorcin als eine leicht bewegliche, hellgelb gefärbte, bei

(1) JB. f. 1877, 488. — (2) JB. f. 1867, 503; f. 1869, 1168. — (3) Ber. 1881, 1999. — (4) JB. f. 1872, 410.

244° unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche von Alkohol, Aether und Benzol leicht, von Wasser nicht aufgenommen wird, erhalten. Durch Behandeln einer Lösung von Dimethylorcin in verdünntem Alkohol mit Bromwasser entsteht das in farblosen, bei 160° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Dibromdimethylorcin*, $C_6HBr_2(CH_3)(O.CH_3)_2$, welches unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether und Benzol ist. Um das in Kalilauge lösliche Gemenge von Orcin und *Monomethylorcin* (s. o.) zu trennen, wird dasselbe mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des letzteren bleibende Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen, wobei wesentlich das Orcin gelöst wird, und destillirt. Bei 273° geht das Monomethylorcin über und wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Destilliren gereinigt. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich und färbt sich an der Luft rasch braunroth. Mit Bromwasser geht es in ein bei 146° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes *Dibrommonomethylorcin*, $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)(OH)$, über. Wird das Dimethylorcin (5 Thl.) mit siedendem Wasser (500 Thln.) geschüttelt, die entstandene Emulsion mit einer heifsen Lösung von Kaliumpermanganat (13 Thln.) in Wasser (1000 Thln.) versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung erwärmt, so entsteht eine *Dimethyloxybenzoësäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$, welche aus Wasser in feinen, weifsen, bei 175 bis 176° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Ihre *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz*, *Bleisalz* und *Zinksalz* bilden weifse, krystallinische Niederschläge. Das *Kupfersalz* ist ein krystallinischer, blaugrüner Niederschlag. Dieselbe Säure entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. α-Resorcylsäure, 3 Mol. Kalihydrat und 3 Mol. Jodmethyl in Methylalkohol am Rückflufskühler.

E. Posen (1) konnte durch kurzes Erhitzen (5 bis 10 Mi-

(1) Ber. 1881, 2744.

nuten) von *Acetumbelliferon* (1) mit verdünnter Kalilauge auf 50° und Zusatz von Salzsäure zu der erhaltenen klaren Lösung *Umbelliferon* (2) erhalten. Wird letzteres (3 Thle.) mit 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Kalilauge einige Zeit auf 70° erwärmt, so geht es in *Umbellsäure* (3), $C_6H_3(OH)_2 . CH{=}CH . CO_2H$, über. Diese Säure ist unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, löslich in heißem Wasser und Alkohol. Sie bildet getrocknet ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches sich beim Erhitzen zersetzt. Das *Baryumsalz* und das *Calciumsalz* sind in Wasser löslich, das *Bleisalz* und das *Kupfersalz* darin unlöslich. Das *Silbersalz* liefert in ammoniakalischer Lösung beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel. Die Salze zersetzen sich beim Trocknen an der Luft. In den wässerigen Lösungen der Säure bewirkt Eisenchlorid einen schmutzigbraunen, Bromwasser einen gelben Niederschlag. Versetzt man eine heiße wässerige Lösung von Umbelliferon mit Bromwasser, so entsteht ein Niederschlag von *Tribromumbelliferon*, $C_6Br_3(OH){=}[-CH{=}CH{-}CO{-}O-]$. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Benzol und wird am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet in diesem Zustande kleine, weiße, bei 194° schmelzende Krystalle. In alkoholischer Lösung zeigt es eine grüngelbe Fluorescenz. Es zersetzt sich in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. *Trinitroumbelliferon*, $C_6(NO_2)_3(OH){=}[-CH{=}CH{-}CO{-}O-]$, wird durch Eintragen von Umbelliferon in ein abgekühltes Gemisch von 22 Thln. rauchender Schwefelsäure und 15 Thln. starker Salpetersäure dargestellt. Es ist in heißem Wasser und Alkohol löslich und schmilzt bei 216°. Aus Benzol krystallisirt es mit 1 Mol. Krystallbenzol in gelben Nadeln. Es zersetzt sich in alkalischer Lösung.

Ad. Liebmann (4) hat entdeckt, daß bei der Einwirkung von *Alkoholen* auf *Phenol* in Gegenwart von Chlorzink *Homologe* des *Phenols* erhalten werden. Er beschreibt besonders das aus

(1) JB. f. 1877, 618; f. 1879, 528. — (2) JB. f. 1871, 483. — (3) JB. f. 1879, 529. — (4) Ber. 1881, 1842.

Phenol und Isobutylalkohol gebildete *Isobutylphenol*. Dasselbe wird durch Erhitzen von 100 g Phenol, 80 g Isobutylalkohol und 240 g geschmolzenem Chlorzink am Rückflufskühler dargestellt. Hierbei bilden sich zwei Schichten, von denen die obere das Isobutylphenol enthält, welches durch Destillation gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt 105 g. Das Isobutylphenol schmilzt bei 97,5 bis 98° und siedet bei 236 bis 238°. Es ist in Alkalien löslich und liefert mit denselben Salze, welche schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind. Mit Jodäthyl liefert es einen bei 234 bis 236° siedenden *Isobutylphenoläthyläther*, mit verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht ein flüssiges, mit starker Salpetersäure in Eisessig ein bei 93° schmelzendes *Dinitroïsobutylphenol*, welches aus Alkohol in langen gelben Nadeln krystallisirt. Erwärmt man eine Lösung des Isobutylphenols in concentrirter Schwefelsäure, so entweicht Butylen. — In ganz analoger Weise liefert Amylalkohol ein bei 92 bis 93° schmelzendes und bei 248 bis 250° siedendes *Amylphenol*, Benzylalkohol ein bei 314 bis 316° destillirendes *Benzylphenol*. Mit Eisenchlorid geben die erwähnten Phenole keine Färbung.

E. Paternò und F. Canzoneri (1) versuchten das *Thymol* aus *Bromcymolsulfosäure* oder *Cymidin* darzustellen. Zur Bereitung der Bromcymolsulfosäure liefsen sie gleiche Theile Bromcymol und Sulfurylchlorhydrin zuerst unter Abkühlung, dann bei 100° auf einander einwirken. Die Bromcymolsulfosäure, $C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Br . SO_3H$, krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. H_2O in farblosen Nadeln, oder bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels in grofsen prismatischen Tafeln, welche in Aether, Chloroform und Benzol löslich sind und entwässert bei 130 bis 132° schmelzen. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Das *Baryumsalz* enthält 5 Mol., das *Bleisalz* 4 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid*, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)Br(SO_2Cl)$, krystallisirt aus Aether in grofsen Prismen, welche bei 80 bis 81° schmelzen. Das weifse Nadeln bildende *Amid* schmilzt bei 191°.

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 124; Ber. 1881, 1288 (Ausz.).

eselbe Sulfosäure entsteht auch neben anderen Sulfosäuren im Behandeln von Bromcymol mit gleichen Theilen rauchenr und gewöhnlicher Schwefelsäure. Aus 400 g Bromcymol, g gewöhnlicher und 300 g rauchender Schwefelsäure entsteht ı Gemenge von zwei Sulfosäuren, von denen eine ein mit Mol. H_2O krystallisirendes Barytsalz und mit $4^1/_2$ Mol. H_2O ystallisirendes Bleisalz bildet. — Cymidin aus Nitrocymol geht t salpetriger Säure in ein bei 228 bis 234° destillirendes *Oxymol* über, dessen *Nitrosoderivat* bei 152 bis 153° schmilzt.

G. Mazzara (1) hat einige *Benzylderivate* des *Thymols* ırgestellt. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Thymol Gegenwart von Zink entsteht *Benzylthymol*, $C_6H_2(OH)(CH_3)$ $_3H_7)(CH_2 . C_6H_5)$, und *Dibenzylthymol*, $C_6H(OH)(CH_3)(C_3H_7)$ $H_2 . C_6H_5)_2$. Das in Wasser unlösliche Benzylthymol siedet ter einem Druck von 8 mm bei 255°. Es bildet einen bei bis 90° schmelzenden, in Prismen krystallisirenden *Methylher*, einen bei 245° (unter 8 mm Druck) siedenden *Essigsäureher* und einen bei 75 bis 80° schmelzenden *Benzoësäureäther*. as in Wasser unlösliche, in den meisten anderen Lösungsitteln lösliche Dibenzylthymol krystallisirt in bei 76° schmelnden Blättchen oder Nadeln und giebt einen *Essigäther*, welcher i 82 bis 85° schmilzt. Letzterer wird durch Alkali unter Abheidung eines krystallinischen, bei 112° schmelzenden Körpers rsetzt.

R. Schiff (2) untersuchte das aus Bromcampher und Chlorık (3) entstehende *Phenol* näher, konnte jedoch kein constant edendes Product erhalten. Die bei 224 bis 227° und 227 bis 9° siedenden Fractionen gaben Zahlen, welche annähernd auf *ymol* stimmten.

Fock (4) hat gefunden, dafs das δ-*Diphenol* (5) nicht dem ombischen *Krystallsystem*, wie Siegert irrthümlich angemmen, sondern dem monosymmetrischen angehört. Mit

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 346, 433; Ber. 1881, 2834 (Ausz.). —) Gazz. chim. ital. **11**, 532. — (3) JB. f. 1880, 727. — (4) Zeitschr. yst. **5**, 299. — (5) JB. f. 1879, 537.

Zugrundlegung der Siegert'schen Messungen ergiebt sich a : b : c = 1,8265 : 1 : 0,4431 ; β = 88°43′.

K. Zulkowsky (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bestandtheile des *Corallins* (3) fortgesetzt. Das durch Erhitzen von *Aurin* mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erzeugte *Pararosanilin* (4) färbt die Faser wie gelbstichiges Fuchsin, während unter denselben Bedingungen aus *Methylaurin* ein Farbstoff entsteht, welcher wie blaustichiges Fuchsin färbt. *Oxydirtes Aurin* giebt beim Erhitzen mit Wasser aufser anderen Producten reines *Aurin*. Cyankalium liefert mit Methylaurin keine charakteristische krystallisirende Verbindung. Alkalische Lösungen von Aurin, oxydirtem Aurin und Methylaurin absorbiren leicht den Sauerstoff der Luft.

Nach Caro (5) wird das *β-Naphtol* durch Erhitzen mit *Ammoniak* in *β-Naphtylamin* (6) übergeführt. Dieses geschieht in folgender Weise. Drei eiserne Autoklaven sind mit einander verbunden. Im ersten befindet sich die berechnete Menge starker Ammoniakflüssigkeit. Das hieraus ausgetriebene Ammoniakgas wird im zweiten Autoklaven durch Kalk getrocknet und tritt im dritten zu dem auf 150 bis 160° erhitzten β-Naphtol. Die Umwandlung geht langsam vor sich. Wenn nach 60- bis 70stündigem Erhitzen etwa die Hälfte des Naphtols umgewandelt ist, so unterbricht man die Operation und entfernt den nicht angegriffenen Theil durch Natronlauge. Das β-Naphtylamin wird aus dem Rückstand durch Salzsäure gelöst. Ungelöst bleibt *β-Dinaphtylamin*. Oder man erhitzt eine Mischung von 10 kg β-Naphtol, 4 kg Aetznatron und 4 kg Salmiak 60 bis 70 Stunden im Autoklaven auf 150 bis 160°.

C. Gräbe (7) hat die von v. Arx (8), Knecht und Unzeitig (9) sowie von Ihm selbst (10) bereits mitgetheilten

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 598. — (2) JB. f. 1877, 600; f. 1878, 596. — (3) JB. f. 1872, 402. — (4) JB. f. 1878, 479. — (5) Chemikerzeit 1881, 604 (D. R. P. Nr. 14612 der badischen Anilin- und Sodafabrik). — (6) JB. f. 1876, 403. — (7) Ann. Chem. **209**, 132 bis 147. — (8) JB. f. 1880, 687. — (9) Daselbst, 689. — (10) Daselbst, 688.

Versuche über die *Aether des Naphtalins* in einer gröfseren Abhandlung vereinigt. Nachzutragen ist Folgendes : *β-Naphtyläther*, *β-Naphtoläther*, $[(C_{10}H_7)_2=O]$, destillirt über 360° ohne Zersetzung; er ist wenig in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, sowie sehr leicht in Aether und Benzol löslich; seine *Verbindung* mit *Pikrinsäure* krystallisirt am besten aus Chloroform, schmilzt bei 123° und wird durch Alkohol zersetzt. — *α-Naphtol* sowohl wie *β-Naphtol* werden durch Erhitzen mit Eisessig auf 240° während 7 bis 8 Stunden (10 g Naphtol auf 50 ccm Eisessig) in die Acetyläther verwandelt. *α-Naphtolacetyläther* zeigte sich mit dem von Schäffer (1) erhaltenen Körper identisch, *β-Naphtolacetyläther*, abgesehen von seinem Schmelzpunkt, gleichfalls. Dieser wurde zu 70° gefunden, während Schäffer 60° angiebt.

R. Meldola (2) theilte Seine ersten Beobachtungen über die schon früher (3) angezeigten Versuche betreffend die Einwirkung von *Nitrosodimethylanilin* auf *Phenole* und zwar zunächst auf *β-Naphtol* mit. Zur Darstellung des Nitrosodimethylanilins (4) empfiehlt Er folgende Methode. Man mengt 50 Thle. Dimethylanilin, 50 Thle. Salzsäure und 200 Thle. Alkohol und kühlt das Gemisch durch Eiswasser. Hierauf setzt man die Lösung einer berechneten Menge Natriumnitrit hinzu, läfst das Gemenge eine halbe Stunde stehen und giebt dann die zur Bildung von Nitrat nöthige Menge Salpetersäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und gut abgekühlt, zu. Der nach einiger Zeit sich abscheidende Krystallbrei wird abgesaugt, einigemale mit Alkohol, dann mit Aether-Alkohol gewaschen und getrocknet. Um aus dem so dargestellten Nitrat die freie Base abzuscheiden, wird dasselbe mit Natronlauge und Aether geschüttelt und die ätherische Lösung der Base destillirt. Nach dem Entweichen des Aethers bleibt die Base zurück. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. der theoretischen. Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf β-Naphtol in Eisessig entsteht

(1) JB. f. 1869, 487. — (2) Chem. Soc. J. 39, 37; Ber. 1881, 532 (Ausz.). — (3) JB. f. 1879, 508. — (4) JB. f. 1874, 730.

eine blaue Schmelze, aus welcher beim Lösen in Alkohol und Zusatz von Salzsäure das *salzs. Salz* einer Base (*β-Naphtolviolett*) von der Formel $C_{18}H_{17}N_2OCl = (CH_3)_2N . C_6H_4 . N{=}C_{10}H_5 . OH . HCl$ (?) erhalten wird. Dieses Salz ist leicht in heifsem Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in metallisch glänzenden Nadeln von dem Aussehen des Kaliumpermanganats. Die wässerige Lösung besitzt eine intensiv violette Farbe, welche auf Zusatz eines Ueberschusses starker Schwefelsäure tiefblau wird. Das *Nitrat* und das *Sulfat* krystallisiren in kleinen grünglänzenden Nadeln. Reductionsmittel erzeugen eine unbeständige *Leukobase*, deren Acetat Seide violett, Wolle indigoblau färbt. Die freie Base ist ein amorphes, in Benzol mit rother Farbe lösliches Pulver.

A. Weber (1) untersuchte das aus *α-Naphtalindisulfosäure* durch Schmelzen mit Aetznatron entstehende *Dioxynaphtalin*. Dasselbe ist sehr leicht in heifsem Wasser, ferner in Alkohol und Aether löslich, wenig wird es von Ligroïn und Benzol aufgenommen. Es schmilzt bei 184 bis 185°. Wird Dioxynaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 120° erhitzt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt. Erhitzt man dagegen mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorzink auf 160 bis 180°, so bildet sich ein in Alkalien mit rother Farbe löslicher Körper. Wird Dioxynaphtalin mit Jodmethyl, Aetzkali und Methylalkohol erhitzt, so entsteht das in Alkohol und Eisessig leicht lösliche, bei 134° schmelzende *Dimethyldioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(OCH_3)_2$. Chloracetyl liefert ein bei 129° schmelzendes *Diacetyldioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(O . C_2H_3O)_2$, welches aus Alkohol in weifsen glänzenden Blättchen erhalten wird. Mit Benzoylchlorid bildet sich ein bei 138 bis 139° schmelzendes *Dibenzoyldioxynaphtalin*, $C_{10}H_6(O . CO . C_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in Blättchen krystallisirt. Aus *β*-Naphtalindisulfosäure entstand kein Dioxynaphtalin.

(1) Ber. 1881, 2206. — (2) JB. f. 1876, 669.

H. R. v. Perger (1) erhielt durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2 Thln. Zinkstaub, 6 Thln. Ammoniak und 4 Thln. Wasser *Dihydroanthranol*, $C_{14}H_{12}O = CH_2=[(C_6H_4)_2]=CH.OH$, welches durch Auskochen des Reactionsproductes mit Petroleumäther (Siedep. 40 bis 60°) gewonnen wird. Es krystallisirt in farblosen, langen, bei 76° schmelzenden Nadeln. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol, Eisessig oder Liegen an der Luft wird es unter Bildung von Wasser und *Anthracen* zersetzt. Durch Schmelzen mit Aetzkali entsteht eine geringe Menge *Anthranol*. Brom erzeugt das von Gräbe und Liebermann (2) erhaltene *Dibromanthracen*.

C. Liebermann und S. E. Simon (3) fanden, dafs das *Oxyanthrachinon* (4) durch Reduction mit *Zinkstaub und Ammoniak* im Wasserbade in *Oxyanthranol*, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3(OH)$, übergeht. Das letztere ist in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich; aus ersterem Lösungsmittel krystallisirt es in farblosen, bei 202 bis 206° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Nadeln. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium wird es in eine gut krystallisirende, bei 155° schmelzende *Acetylverbindung* $C_{14}H_8O_2(C_2H_3O)_2$ verwandelt.

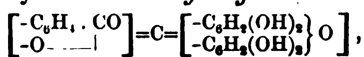
Wolf (5) erhielt durch Erhitzen von *Anthragallol* (6) mit Zinkstaub Anthracen.

K. Buchka (7) hat die Untersuchungen von Baeyer (8) über *Gallein* und *Cörulein* fortgesetzt. Zur Darstellung des Galleins wird 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallussäure einige Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich roth und wird nach kurzer Zeit dickflüssig und undurchsichtig. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in heifsem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser

(1) J. pr. Chem. [2] 23, 137; Ber. 1881, 533 (Ausz.). — (2) JB. f. 1869, — (3) Ber. 1881, 1264. — (4) JB. f. 1871, 545. — (5) Arch. ph. nat. 478; Monit. scientif. [3] 11, 1149. — (6) JB. f. 1877, 807. — (7) Ann. 209, 249; Ber. 1881, 1326; Monit. scientif. [3] 11, 1158. — JB. f. 1871, 442.

versetzt, wobei sich das Galleïn in sehr reichlicher Menge in braunen Flocken abscheidet, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden. Zur weiteren Reinigung wird am besten die unten beschriebene Acetylverbindung dargestellt, dieselbe wiederholt umkrystallisirt, durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und aus der erhaltenen Lösung das Galleïn mit Salzsäure ausgefällt und getrocknet. Es bildet ein braunrothes Pulver oder kleine Krystalle von grüngelbem Metallglanze. Die bei 180° getrocknete Verbindung zeigt die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_7$. Sie besitzt die Constitution $[-C_6H_4 . CO . O-]=C=\left[\begin{matrix}-C_6H_2(OH)\\-C_6H_2(OH)\end{matrix}\right\} O \Big\} O_2\Big]$. Beim Erhitzen über 180° verkohlt das Galleïn. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem schwer mit rother Farbe löslich. Von Alkohol wird es leicht mit dunkelrother Farbe gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt es leicht mit Krystallalkohol heraus. Aether löst das Galleïn nur in geringer Menge, ohne sich dabei zu färben. In Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform ist es kaum löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte leicht mit dunkelrother Farbe gelöst und fällt auf Zusatz von Wasser in rothbraunen Flocken unverändert wieder aus. Beim Erwärmen der Lösung in Schwefelsäure auf 100° wird es theilweise, auf 190 bis 200° vollständig in Cöruleïn übergeführt. Salpetersäure zersetzt das Galleïn schon in der Kälte, ohne Nitroproducte zu bilden. Eine zur völligen Lösung des Galleïns ungenügende Menge von Kali- oder Natronlauge liefert eine rothe, überschüssiges Alkali eine blaue Lösung. Kohlens. Alkalien lösen das Galleïn leicht mit rother, Ammoniak, Kalkwasser oder Barytwasser mit violetter Farbe. Bei längerem Erhitzen bleibt die ammoniakalische Lösung unverändert. Versetzt man eine gesättigte alkalische Lösung des Galleïns mit Alaunlösung, so fällt ein schön rothvioletter Lack aus; die schweren Metalle geben keine charakteristischen Salze. Schweflige Säure liefert mit Galleïn eine farblose Doppelverbindung. *Tetraacetylgalleïn*, $C_{20}H_8O_3(O . CO . CH_3)_4$, wird durch Erhitzen von Galleïn mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150°, oder besser

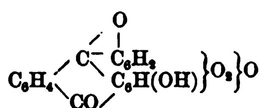
ı Galleïn mit der gleichen Menge entwässertem essigs. Naım und 3 bis 4 Thln. Essigsäureanhydrid während 3 bis 4 ınden im Oelbade am Rückflufskühler dargestellt. Nach dem ıalten wird die erstarrte Masse mit Wasser behandelt, filtrirt, rocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung eidet sich der Aether in farblosen kleinen Blättchen ab, die 247 bis 248° schmelzen. Er ist unlöslich in Aether, löslich Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform. Aus letzterem stallisirt das Tetraacetylgalleïn beim Verdunsten des Lösungstels in kleinen Rhomboëdern. Es wird durch längeres Kochen Wasser, durch Behandeln mit Alkalien oder concentrirter ıwefelsäure gespalten. *Tetrabenzoylgalleïn*, $C_{20}H_8O_3(O.CO.$ $H_5)_4$, entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Galleïn mit 3 Thln. ızoylchlorid im Oelbade am aufsteigenden Kühler auf 200° l krystallisirt aus Aceton in feinen, bei 231° schmelzenden leln. Es ist in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich. rch kochendes Wasser wird es nicht zersetzt, durch Kalige schon bei schwachem Erwärmen gespalten. *Dibromgalleïn*, $H_8Br_2O_7$, wird erhalten, wenn man Galleïn in der zwanzighen Menge Eisessig suspendirt und dazu eine Lösung von ım in Eisessig setzt. Nach zweitägigem Stehen ist Alles öst und beim Eindampfen der essigs. Lösung auf dem Wasbade scheiden sich goldgrünglänzende Krystalle ab, welche ch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Dieselbe rbindung entsteht auch beim Erwärmen von Acetylgalleïn in igs. Lösung mit Brom auf dem Wasserbade. Das Dibromleïn ist leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in ızol und Chloroform löslich. In fixen Alkalien löst es sich kornblumenblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser hlich wird, in Ammoniak mit dunkelvioletter Farbe. Säuren en aus diesen Lösungen das Dibromgalleïn als rothen, kigen Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid geht es beim itzen in das bei 234° schmelzende *Tetraacetyldibromgalleïn*, $H_6Br_2O_3(O.C_2H_3O)_4$, über, welches aus Eisessig in farben Blättchen krystallisirt. *Hydrogallein* :



$$\left[\begin{matrix}-C_6H_4.CO \\ -O-\!-\!-\!| \end{matrix}\right]=C=\left[\begin{matrix}-C_6H_2(OH)_2 \\ -C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\}O\Big],$$

wird erhalten, wenn man eine Lösung von Galleïn in Kalilauge in der Kälte mit Zinkstaub behandelt, die entfärbte Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt es als ein schwach röthlich gefärbtes, bald erstarrendes Oel zurück. Es ist löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Alkalien lösen es langsam mit blauer Farbe. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das oben erwähnte Tetraacetylgalleïn. Durch längeres Kochen in alkalischer Lösung mit Zinkstaub wird das *Galleïn* in *Gallin*, $(-C_6H_4 . CO_2H)-CH=\left[\begin{matrix}-C_6H_2(OH)_2\\-C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\} O\Big]$, verwandelt. Am besten erhitzt man eine Lösung von Galleïn in Ammoniak, in welche man nach und nach Zinkstaub einträgt, so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt nach dem Verdunsten des Aethers einen Körper hinterläfst, welcher schon in der Kälte durch concentrirte Schwefelsäure in Cörulin umgewandelt wird. Letzteres oxydirt sich beim Uebergiefsen mit Ammoniak zu Cöruleïn und giebt eine grüne Lösung. Ist die Reduction noch nicht beendigt oder zu weit gegangen, so entsteht aus dem Galleïn, Hydrogalleïn oder Gallol mit Ammoniak eine violette Lösung. Das aus der Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhaltene Gallin ist leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Aether, etwas schwerer in Wasser löslich. Aus Aether krystallisirt es in farblosen feinen Nadeln, die sich an der Luft schnell roth färben. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schon in der Kälte in Cörulin übergeführt. Es treibt die Kohlensäure aus den Carbonaten aus. Essigsäureanhydrid bildet mit Gallin ein bei 220° schmelzendes *Tetraacetylgallin*, $C_{20}H_{10}O_3(O . C_2H_3O)_4$, welches in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton leicht löslich ist und in farblosen kleinen Blättchen krystallisirt. Wird Galleïn in alkalischer oder besser saurer Lösung längere Zeit mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht *Gallol* $(-C_6H_4 . CH_2 . OH)-CH=\left[\begin{matrix}-C_6H_2(OH)_2\\-C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\} O\Big]$, welches

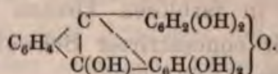
bereits früher von Baeyer (1) erhalten und als *Gallin* bezeichnet wurde. Essigsäureanhydrid liefert mit demselben ein bei 230° schmelzendes *Pentaacetylgallol*, $C_{20}H_{11}O_3(O.C_2H_3O)_5$, welches in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton löslich ist und in farblosen kleinen Blättchen krystallisirt. Wird Galleïn mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht *Anhydropyrogallolketon* $C_{13}H_8O_6 = CO{=}\left[\begin{matrix}\cdot C_6H_2(OH)_2 \\ \cdot C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\} O\Big]$ und Benzoësäure. Die Ausbeute am Keton besteht in 40 Proc. der theoretischen. Der Körper löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe und fällt beim Ansäuern in hellbraunen Flocken aus. In heifsem Wasser ist er schwer, in kaltem Wasser fast nicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit essigs. Blei einen schmutziggrünen Niederschlag. Das Anhydropyrogallolketon ist unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Aceton und schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Gegen schmelzendes Alkali ist es sehr beständig. Von Fünffach-Chlorphosphor wird es schwierig angegriffen. In essigs. Lösung entsteht mit Natriumamalgam ein nicht näher untersuchtes Reductionsproduct. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium geht es in das bei 237° schmelzende *Tetraacetylanhydropyrogallolketon* über, welches aus Benzol in farblosen kleinen Würfeln krystallisirt. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 195 bis 200° geht das Galleïn in *Cörulein* :



über, welches aus der Lösung durch Wasser gefällt wird. Um zu prüfen, ob der Niederschlag noch Galleïn enthält, erhitzt man ihn mit Alkohol, welcher sich bei Anwesenheit von Galleïn sofort roth färbt. Etwa vorhandenes Galleïn wird dann dem Rohproduct durch Alkohol entzogen. Das Cöruleïn ist in concentrirter Schwefelsäure mit olivenbrauner Farbe löslich. Diese

(1) JB. f. 1871, 443.

Lösung zeigt, genügend verdünnt, einen wenig charakteristischen dunklen Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau. In Wasser, Alkohol, Aether ist das Cöruleïn äußerst wenig, in Eisessig leichter mit schmutziggrüner Farbe löslich. Alkalien lösen das Cöruleïn mit schön grüner Farbe. Erhitzt man eine Lösung von Cöruleïn in Kalilauge einige Zeit, so färbt sich dieselbe allmählich roth, nimmt aber beim Erkalten langsam wieder die grüne Farbe an. Die sauren schwefligs. Alkalien geben mit Cöruleïn unter gleichzeitiger Reduction desselben in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen. Dieses ist wichtig für die Verwendung des Cöruleïns in der Färberei (1). Wird Cöruleïn mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, so entsteht *Triacetylcöruleïn* $C_{20}H_7O_3(O.C_2H_3O)_3$, welches auch durch Oxydation des Tetracöruleïns gebildet wird. Es krystallisirt aus Eisessig in zarten, rothgefärbten Nadeln, die in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich sind und leicht Zersetzung erleiden. Schweflige Säure giebt in alkoholischer Lösung eine farblose Doppelverbindung. Wird das Cöruleïn mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt oder Gallin mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandet, so entsteht *Cörulin* :



Dasselbe ist ein rother Körper, welcher in Aether, Alkohol und Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz löslich ist. An der Luft oxydirt er sich leicht zu Cöruleïn. *Tetraacetylcörulin*, $C_{20}H_8O_2(O.C_2H_3O)_4$, entsteht durch Kochen von Cöruleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und Zinkstaub am Rückflusskühler, bis die Masse anfängt fest zu werden. Nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrids wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit Chloroform ausgekocht. Aus dieser Lösung scheidet sich der Aether in gelben Blättchen ab;

(1) Vgl. Durand, JB. f. 1878, 1186.

er wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, wobei er in feinen gelben Nadeln erscheint. Dieses Acetylcörulin ist ziemlich schwer in Eisessig, leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die verdünnte Lösung zeigt einen hellen Absorptionsstreifen im Roth, der jedoch wenig charakteristisch ist. Es schmilzt bei 256°. Durch gelinde Oxydation geht es in Triacetylcöruleïn über. Wird Cöruleïn mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht *Phenylanthracen*.

A. Cathrein (1) bestimmte die Krystallform des *Diosphenols*, $C_{14}H_{22}O_3$, eines von Flückiger (2) aus dem Oel der Buchublätter (Barosma betulina) isolirten Körpers. Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 1,3017 : 1 : 1,5435; β = 81°7'. Beobachtete Formen : c = 0P(001), d = +P∞(1̄01), a = ∞P∞(100), o = —2P2(121), m = ∞P(110), s = +2P2(1̄21). Die Krystalle sind nach der Symmetrieaxe verlängert und meist nach der Basis abgeplattet; die Endflächen sind gewöhnlich sehr ungleich entwickelt. Spaltbar nach a(100) deutlich.

Aldehyde der Fettreihe.

N. Lubawin (3) erhielt durch Einwirkung von Ammoniumcyanid auf *Aldehyde* die betreffenden *Nitrile*. Die Cyanammoniumlösung verwendet man wässerig und dreiprocentig. *Acetaldehyd* läfst man damit nach Hinzufügung von starker Salzsäure einige Stunden am Rückflufskühler unter Erwärmen in Berührung. Man filtrirt vom Salmiak ab, dampft ein, behandelt den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, entfernt die Lösungsmittel, kocht mit Bleihydroxyd, scheidet

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 194. — (2) JB. f. 1880, 1081. — Ber. 1881, 2686 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 36, 557 (Corresp.).

das Blei durch Schwefelwasserstoff ab, verdampft abermals und verwandelt die rückständige krystallinische Masse durch Kupferhydroxyd ins *Kupfersalz*. Dieses erwies sich als dasjenige des *Alanins* $[C_2H_4(NH_2)COO]_2Cu.H_2O$. — *Valeralaldehyd* gab durch Schütteln mit der Cyanammoniumlösung und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade sowie tagelanges Hinstellen nadelförmige, aus Aether umzukrystallisirende, bei 70° schmelzende Krystalle, welche wahrscheinlich das von Strecker (1) erhaltene *Alkaloïd* $C_{18}H_{33}N_5$ repräsentirten. Durch Kochen mit Salzsäure zerfielen sie in *Leucin* und Salmiak. Wurde letztere der Reactionsflüssigkeit, ehe das Erwärmen begann, hinzugefügt, so bildete sich *Leucin* sogleich, das mittelst essigs. Kupfers gefällt werden konnte. Gieſst man Valeralaldehyd (16 g) direct auf krystallisirtes Cyanammonium (8 g), so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus welcher durch starke Salzsäure eine dichte weiſse Masse sich abscheiden läſst. Diese geht durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit Wasser in Leucin über. — *Glyoxal* (2) liefert durch Einwirkung von Cyanammonium und späteres Erhitzen der Reactionsproducte mit verdünnter Schwefelsäure eine *Diamidobernsteinsäure*, welche von der von Claus und Helpenstein (3) erhaltenen, den Eigenschaften des *Kupfersalzes* $C_4H_6CuN_2O_4.H_2O$ wenigstens nach, sich verschieden erwies.

L. Claisen (4) fand, daſs durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ein Gemisch gleicher Moleküle von *Acetaldehyd* und *Acetessigäther*, das mit Eiswasser gut gekühlt wird, sich ein Körper der Formel $C_8H_{12}O_3$ bilde. Aus dem Rohproduct fällt derselbe durch Wasser als Oel aus; er siedet zwischen 210 und 212°, ist in Wasser unlöslich und vereinigt sich mit Brom zu dem *Dibromid* der Formel $C_8H_{12}O.Br_2$. Letzteres hinterbleibt aus seiner Lösung in Chloroform als dickliches, schwach gelb gefärbtes und nicht ohne Zersetzung destillirendes Oel. — Aehnlich wie auf Acetaldehyd wirkt der Acetessigäther auf *Benzaldehyd*; auch hier entsteht ein Oel, das bei 17 mm zwischen 180 und 183°, unter gewöhnlichem Druck bei 295

(1) JB. f. 1864, 418. — (2) Ber. 1881, 1713 (Ausz.). — (3) Dieser JB.: Säuren. — (4) Ber. 1881, 345.

297°, indefs nicht ohne Zersetzung, siedet, und der Formel $H_{14}O_8$ entspricht. Es ist im Uebrigen stark lichtbrechend l hat einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch; mit om bildet es ein bei 97° schmelzendes *Dibromid,* $C_{13}H_{14}OBr_2$, aus Alkohol sowie Petroleumäther, worin es schwieriger als in ther, Chloroform und Benzol sich löst, in feinen Prismen rstallisirt. — Auch mit *Malonsäureäther* erhält man aus Benzehyd eine entsprechende Verbindung der Formel $C_{14}H_{16}O_4$. diese mit rauchender Salzsäure mischbar ist, so entsteht anglich durch Einwirkung der letzteren keine Abscheidung. n mufs das Product zur Reinigung mit Luft im Vacuum abgen und die danach ausfallende Schicht von der obenstehenden sserigen Salzsäure durch Abdunsten befreien. Unter 17 mm uck destillirt sodann der Körper zwischen 190 und 193°. aisen giebt den neuen Verbindungen folgende resp. Conutionsformeln: 1)(CH_3-CH=C-CO-CH_3)-$COOC_2H_5$ für $C_8H_{12}O_3$; (C_6H_5-CH=C-CO-CH_3)-$COOC_2H_5$ für $C_{13}H_{14}O_3$ und 3) C_6H_5-[=C=($COOC_2H_5$)$_2$ für $C_{14}H_{16}O_4$, sowie die Namen 1) *Acet-thylidenessigäther,* 2) *Acet-Benzylidenessigäther* und 3) *Benzy-enmalonsäureäther*.

H. Schiff (1) stellte einige Verbindungen von *Aldehydo-ulfiten* mit *Amidosäuren* dar und zwar einfach durch Zusamnschütteln der betreffenden Aldehyde mit den wässerigen sungen der mit schwefliger Säure gesättigten Amidosäuren. t die Vereinigung stattgefunden, so kann man die meist upförmige Masse im Exsiccator abdunsten lassen, wodurch allhlich weifse Krystallmassen gewonnen werden, die in Wasser wieder leicht und vollständig lösen. — *Benzaldidamidobenzoë-redisulfit,* HO-CO-$C_6H_4NH_2$. H_2SO_3 . C_6H_5CHO, krystallisirt hältnifsmäfsig leicht; *Oenantholamidobenzoësäuredisulfit* ist leicht zersetzbarer Körper; *Oenantholglycocolldisulfit* HO-CO H_2NH_2 . H_2SO_3 . $C_7H_{14}O$, *Benzaldidglycocolldisulfit* HO-CO H_2NH_2 . H_2SO_3 . C_7H_6O und *Glycosalicylnatriumdisulfit* $C_6H_{11}O_5$ $\cdot C_6H_4CHO$. $SNaHO_3$ lassen sich rein abscheiden und geben

(1) Ann. Chem. **210**, 123; Gazz. chim. ital. **11**, 459.

bei der Analyse gute Resultate, während *Glycosalicylglycocolldisulfit*, *Isatinglycocolldisulfit*, *Oenantholleucindisulfit* und *Glycosalicylleucindisulfit* unbeständige, beziehungsweise nicht rein abzuscheidende Verbindungen sind. — In Gemeinschaft mit A. Piutti hat Derselbe (1) einige früher dargestellte (2) Disulfitverbindungen von Aldehyden mit Aminen aufs Neue untersucht und gefunden, dafs dieselben sich im Laufe der Zeit nicht wesentlich zersetzt hatten; namentlich die von Papasogli (3) beschriebene Verbindung von Naphtylamindisulfit und Benzaldehyd *(Benzoylnaphtylamindisulfit)* hatte sich völlig unversehrt erhalten.

Analog der von Wagner (4) angegebenen Reaction von *Zinkäthyl* gegen Acetaldehyd, liefs K. Garzarolli-Turnlackh (5) ersteres auf *gechlorte Aldehyde* einwirken. Läfst man zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl mit Aether verdünntes *Chloral* in einer Kohlensäureatmosphäre tropfen, so scheiden sich nadelförmige Krystalle aus. Man operirt unter Abkühlen, sowie mit der Vorsicht, dafs die Röhre der Pipette, welche das Chloral enthält, unterhalb der Flüssigkeit mündet. Die abgeschiedenen Krystalle, welche zu Ende der Operation die ganze Masse zu einem Brei machen, bestehen aus der Verbindung CCl_3-CH_2-$OZnC_2H_5$; behufs ihrer Chlorbestimmung dürfen sie nicht direct, sondern nur in einem Stöpselgläschen mit der Salpetersäure im Rohr eingeschlossen werden. Letzteres wird sodann nach dem Zuschmelzen geschüttelt, bis das Gläschen sich öffnet und die Zersetzung beginnt, welche danach durch Erhitzen auf 150° während einiger Stunden sich vollendet. Bei der vorsichtigen Zersetzung dieser Zinkverbindung mit Wasser (Eintragen von nur sehr kleinen Mengen in letzteres und Abwarten der Zersetzung, ehe eine neue Menge hinzugefügt wird) scheidet sich ein schweres, meist gelb gefärbtes Oel ab, welches neben einem brennbaren Gase (Aethan?) entsteht.

(1) Ann. Chem. **210**, 127; Gazz. chim. ital. **11**, 459. — (2) JB. f. 1866, 440. — (3) JB. f. 1873, 714. — (4) JB. f. 1876, 344. — (5) Ann. Chem. **210**, 63.

)el reinigt man durch Waschen mit Wasser, Entfernen
ıigemengten Aethers mittelst des Wasserbades, sowie Frac-
ıng aus einem Metallbade. Auf die Weise erhält man
ei 151° siedende (737 mm B.), in einer Kältemischung zu
n Blättern erstarrende Flüssigkeit. Letztere, welche sehr
ıkopisch sind, können zur völligen Reinigung innerhalb
Röhre mittelst der Luftpumpe abgesaugt und sodann um-
nolzen werden. Nach der *Dampfdichte* und Analyse be-
sie die Formel $C_2H_3Cl_3O$ und sind in Folge dessen als
oräthylalkohol CCl_3-CH_2OH zu bezeichnen. Dieser kry-
rt im Uebrigen rhombisch, schmilzt bei 17,8°, siedet bei
ıgegebenen Temperatur, ist in Wasser unlöslich, besitzt
angenehmen ätherischen Geruch und zeigt das spec. Ge-
1,550 bei 23,3°. Wird dieser Alkohol mit einem geringen
schufs von Acetylchlorid im geschlossenen Rohr während
: Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, so entsteht *Essigsäure-
oräthylester*, CH_3-$COO(CCl_3CH_2)$, welcher letzterer aus dem
ninhalt mit Wasser abgeschieden und wie üblich gereinigt
n kann. Zweckmäfsig rectificirt man den Ester unter ver-
rtem Druck. Bei diesem (18,3 mm) siedet er zwischen
l 73° und bildet im Uebrigen ein gewürzhaft riechendes
ıes Oel vom spec. Gewicht 1,3907 bei 23,3°, sowie dem
ıunkt 167° bei 736 mm B. Bei letzterer Temperatur er-
er eine geringe Zersetzung; die Dampfdichtebestimmung
die Zahl 6,89 (berechnet 6,63). Löst man diesen Körper
in rauchender Salpetersäure (100 g) bei gewöhnlicher
ıratur, so bildet sich *Trichloressigsäure*, die aufser an ihren
ıschaften auch durch das Bleisalz (1) erkannt wurde. Ka-
: führt den Trichloräthylalkohol in *Trichloräthylglycolsäure*,
O-CH_2-O-CH_2-CCl_3, über. Um diese zu erhalten, ver-
t man Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht, welche man
nweise zu dem am Rückflufskühler befindlichen Alkohol
ı läfst, den man anfangs schwach erwärmen kann. Das
aus der Reactionsmasse mit verdünnter Schwefelsäure

JB. f. 1870, 637.

abgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit im Exsiccator zu dunklen Blättchen, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser unter Hinzufügung von Thierkohle zu reinigen sind. Sie schmelzen danach bei 69,5°, haben rhombische Form und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, sowie kochendem Wasser. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_4Cl_3O_3)_2Ca . 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und ihr Krystallwasser bei 120° verlieren. In der Mutterlauge dieses Salzes fand sich Monochloressigsäure. Das aus demselben bereitete *Silbersalz*, $C_4H_4AgCl_3O_3$, zeigt dünne breite, zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln, die sich am Lichte rasch schwärzen. — Die Zersetzungsgleichungen für die Bildung der Zinkäthylverbindung, beziehungsweise des Trichloräthylalkohols dürften sein : 1) $CCl_3\text{-}CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3\text{-}CH_2\text{-}OZnC_2H_5 + C_2H_4$; 2) $CCl_3\text{-}CH_2\text{-}OZnC_2H_5 + 2H_2O = CCl_3CH_2OH + Zn(OH)_2 + C_2H_6$. — *Zinkmethyl* reagirt gegen Chloral nach den gleichen Versuchsbedingungen wesentlich anders als Zinkäthyl. Das Reactionsproduct trocknet durch vorsichtiges Erwärmen (um den Aether zu entfernen) zu einer gummiähnlichen Masse ein, die mittelst verdünnter Salzsäure unter Gasentbindung ein dunkel gefärbtes Oel absondert, das nach dem Waschen und Rectificiren zwischen 150 und 160° siedet und sodann über Schwefelsäure langsam erstarrt. Die abgepreſsten Krystalle besitzen die Formel $C_3H_5Cl_3O$ (Dampfdichte gefunden 5,48, berechnet 5,66) und sind daher als *Trichlorpropylalkohol*, $CCl_3\text{-}CH(CH_3)OH$, anzusehen. Derselbe löst sich in Alkohol und Aether leicht, zerflieſst mit Wasser zu einem Oel, schmilzt bei 49,2° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Er besitzt einen angenehmen, an Campher erinnernden Geruch. Seine Bildungsgleichungen sind vielleicht : 1) $CCl_3\text{-}CHO + Zn(CH_3)_2 = CCl_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}OZnCH_3$; 2) $CCl_3CH(CH_3)\text{-}OZnCH_3 + 2H_2O = CCl_3\text{-}CH(CH_3)OH + CH_4 + Zn(OH)_2$ (1). — Im Anschluſs an obige Mittheilungen bemerkt G. Wagner (2), daſs Er durch

(1) Die im Original gegebene Gleichung 2) ist unrichtig. — (2) Ber. 1881, 2556.

Einwirkung von *Zinkäthyl* auf *Valeral Aethylisobutylcarbinol*, durch Einwirkung desselben auf *Benzaldehyd Aethylphenylcarbinol* erhalten habe. — Garzarolli-Thurnlackh (1), welcher auf einige Prioritätsansprüche von Wagner erwidert, giebt sodann noch an, daſs *Butylchloral* gegen Zinkäthyl unter Entstehung von primärem *Trichlorbutylalkohol* (Prismen vom Schmelzpunkt 61,5°) reagire, welcher letztere bei der Oxydation Trichlorbuttersäure und durch Acetylchlorid *Trichlorbutylessigäther* bilde. Dieser ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 130 bis 132° unter einem Druck von 70 mm.

Nach B. Tollens (2) geben auch substituirte *Aldehyde der Fettreihe*, wie *Chloral*, eine Reduction der alkalischen Kupferlösungen, analog dem Acetaldehyd; die substituirten *aromatischen* Aldehyde indeſs zeigen dieſs nicht. Ammoniakalische Silberlösung reducirt die Aldehyde hauptsächlich leicht bei Gegenwart von fixem Alkali. — *Lävulinsäure* liefert wie Aceton mit Jod-Jodkalium und Natronlauge eine Abscheidung von Jodoform; auch *Isopropylalkohol* sowie *Milchsäure* bilden letzteres mit der Jodlösung. — Die sauren Destillate, welche entstehen, wenn man die Darstellung der *Lävulinsäure* (3) in einer Retorte ausführt, reduciren alkalische Kupferlösung und zeigen auch die Reaction, welche Furfuracroleïn (4) mit Fuchsin und schwefliger Säure giebt, sowie Jodoformbildung mit Jod und Natron.

N. Lubawin (5) giebt zur Darstellung von *Glyoxal* aus *Aldehyd* (6) und Salpetersäure folgende Vorschrift. In enge, ¼ Liter fassende Cylinder werden 160 ccm Aldehydlösung (aus gleichen Theilen Aldehyd und Wasser), danach durch eine bis an den Boden reichende Trichterröhre 20 ccm Wasser, sodann 54 ccm Salpetersäure von 1,36 bis 1,37 spec. Gewicht, unter diese 2 bis 3 ccm rother rauchender Salpetersäure gebracht, und

(1) Ber. 1881, 2759. — (2) Ber. 1881, 1950. — (3) JB. f. 1880, 1023. — (4) JB. f. 1880, 703. — (5) Ber. 1881, 1713 (Ausz.), 2685 (Ausz.). — (6) JB. f. 1875, 477.

läfst man das Ganze bei Zimmertemperatur in einem Wasserbade stehen. Nach 5 bis 6 Tagen wird der Inhalt der Cylinder eingedampft. Der Bildung von Glyoxal geht diejenige von *Paraldehyd* voran.

Henriot (1) hat die Einwirkung von Salzsäure auf *Aldehyd,* welche nach Lieben (2) *Aethylidenoxychlorür*, $(C_2H_4)_2OCl_2$, nach Geuther und Cartmell (3) zunächst den Körper der Formel $C_6H_{12}Cl_2O_2$ (Verbindung von Aldehyd und Aethylidenoxychlorür) geben sollte, wiederholt. Er fand, dafs bei sorgfältigem Zuleiten des Chlorwasserstoffs, sowie Kühlen des Aldehyds sich zunächst eine sehr unbeständige Substanz der Formel $C_4H_8O_2 . 2HCl$ (4) bildet, die bei einem Druck von 40 mm bei 25° destillirt und in der Wärme sowie mittelst Chlorwasserstoff Wasser abspaltet, um in Aethylidenoxychlorür überzugehen. Wird indefs bei der Reaction die Chlorwasserstoffsäure im raschen Strom zu dem gekühlten Aldehyd hinzugebracht, so bildet sich sogleich der Lieben'sche Körper, während die oberhalb des Siedepunkts des letzteren destillirenden Antheile eine *Verbindung* der Formel $C_8H_{12}OCl_2$ einschliefsen. Diese zersetzt sich in Gegenwart von Wasser rasch unter Bildung von *Crotonaldehyd.* Das Aethylidenoxychlorür verbindet sich mit Alkohol direct zu *Aethylidenacetochlorhydrin* (5); läfst man durch eine ätherische Lösung des ersteren einen Strom von Ammoniakgas streichen, so setzen sich lange Nadeln ab der Formel CH_3-$CH(NH_2)$-O-$CH(NH_2)$-$CH_3 . 2HCl$, eine ziemlich unbeständige Verbindung, die an der Luft Chlorwasserstoff verliert und deren wässerige Lösung sich unter Zersetzung rasch bräunt.

A. Hantzsch (6) theilt mit, dafs Er durch Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Aldehydammoniak* bei Gegenwart von Chlorzink ein Product der Formel $C_{14}H_{21}O_4N$ erhalten habe nach der Gleichung : $2 C_6H_{10}O_3 + C_2H_7ON = C_{14}H_{21}O_4N$

(1) Compt. rend. **92**, 302. — (2) JB. f. 1859, 446. — (3) Daselbst, 335. — (4) In den Compt. rend. steht C_8H_4O, HCl_2, offenbar ein Druckfehler *(F.)*. — (5) Wurtz und Frappoli, JB. f. 1858, 290. — (6) Ber. 1881, 1637.

$+ 3 H_2O$. Letzteres schmilzt bei 131°, siedet unter starker Zersetzung gegen 310° und ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien, während starke Salzsäure beim Kochen es total zersetzt, unter Bildung von Chloräthyl, Aldehyd, Aceton, Kohlensäure und Ammoniak. Behandelt man den neuen Körper vorsichtig mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so liefert er die Producte $C_{11}H_{17}NO_2$ und $C_8H_{13}N$, die durch Abspaltung von Chloräthyl und Kohlensäure entstehen; mit Brom liefert er die Verbindung $C_{14}H_{19}NO_4Br_4$, welche durch rauchende Salpetersäure in eine neue der Formel $C_{14}H_{15}NO_4Br_4$ vom Schmelzpunkt 102° verwandelt wird. Oxydirt man ihn in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure, so entsteht ein basisches, bei 310° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{19}NO_4$, das zu einer Säure $C_8H_9N(COOH)_2$ verseift werden kann und daher als *Collidindicarbonsäure-Diäthyläther* zu betrachten ist.

Hanriot und Oeconomides (1) veröffentlichten eine neue Untersuchung über *Metaldehyd* (2). Sie fanden, nicht ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Kekulé und Zincke (3), dafs dieser Körper selbst bei 200° im Rohr nur unvollständig in gewöhnlichen Aldehyd übergeht, und auch beim Erhitzen im Vacuum bei 180° war die Dissociation keine vollständige. Viel besser geht diese von Statten, wenn die Auflösung des Metaldehyds in Chloroform hierzu benutzt wird; in diesem Falle zerfällt letzterer schon bei 40 bis 60° ziemlich glatt. Die wahre *Dampfdichte* (4) des Körpers wurde von Ihnen indirect nach Dumas sowohl wie Hofmann und zwar derart bestimmt, dafs nach dem Erhitzen und Wägen des Ballons der Dampf des entstandenen Aldehyds wiederholt mit der Luftpumpe entfernt und der unzersetzte Metaldehyd zurückgewogen wurde. Von dem Gesammtgewicht, beziehungsweise der Dichte und dem Gewicht des Aldehyds konnte dann ein Rückschlufs auf diejenige des Metaldehyds gemacht werden. Auf die Weise wurde im Mittel für das Molekül eine Zahl ge-

(1) Compt. rend. 92, 463. — (2) JB. f. 1870, 593, 599. — (3) JB. f. 1870, 599. — (4) Vgl. JB. f. 1870, 593 f.

funden (2.64,31), welche der für $C_6H_{12}O_3$ geforderten Gröfse (132) ziemlich nahe kommt. — Die meisten Reagentien, wie Permanganat, Dichromat und Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf Metaldehyd, mit Chlor entsteht daraus *Chloral,* mit Ammoniakgas *Aldehydammoniak.*

Richard Friedrich (1) erhielt *Dichloraldehydhydrat,* $CCl_2HCOH . H_2O$, als Nebenproduct bei der Darstellung des Butylchlorals (2). Die zwischen 98 und 100° siedenden Antheile des Vorlaufs scheiden nach monatelangem Stehen Krystalle ab vom Ansehen des Chloralhydrats, die indefs aus Petroleumäther nicht umkrystallisirt werden können und bei 43° schmelzen. Sie zeigen die Zusammensetzung eines Dichloraldehydhydrats; mittelst concentrirter Salpetersäure gehen sie in Dichloressigsäure, durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure in *Dichloraldehyd* (3) über. Sie lösen sich leicht in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aus welchen sie in anscheinend monoklinen Formen erhalten werden können.

W. J. Nicol (4) giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, dafs Er durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf *Chloralhydrat* einen Körper der Formel $C_3H_4S_2O_4$ erhalten habe, welcher zurückbleibt, wenn das Rohproduct mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird.

A. Bertrand (5) berichtet, dafs das *Jodal,* CJ_3CHO (6), sich mit Leichtigkeit aus Chloral oder Bromal durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff erhalten lasse. Das Rohproduct nimmt man mit Wasser auf und behandelt es mit Kali. Entgegenstehend den Angaben einiger Lehrbücher bemerkt Bertrand, dafs das Jodal oberhalb 200° siede.

E. Grimaux und P. Adam (7) haben die Arbeiten von Geuther und Cartmel (8) über *Acroleïnchlorhydrat (Monochlorpropionsäurealdehyd)* (9) wiederholt. Man erhält den Körper

(1) Ann. Chem. **206**, 251. — (2) JB. f. 1875, 465. — (3) JB. f. 1868, 480. — (4) Chem. News **43**, 43. — (5) Monit. scientif. [3] **11**, 493. — (6) JB. f. 1861, 580. — (7) Compt. rend. **92**, 300; Bull. soc. chim. [2] **36**, 22. — (8) JB. f. 1859, 334. — (9) β-Chlorpropionsäurealdehyd, JB. f. 1879, 552.

leicht durch Sättigen von Acroleïn mit Chlorwasserstoffsäure in einer Kältemischung, wodurch das Ganze zu einer mit Flüssigem durchtränkten Krystallmasse wird. Von dieser gieſst man die Flüssigkeit ab und destillirt. Zwischen 40 und 50° geht der Chlorpropionsäurealdehyd über, welcher nach erneuter Behandlung mit Chlorwasserstoff sich (nach einigen Tagen) zu *Monochlorpropionsäure-Paraldehyd*, 3(C_3H_5ClO), polymerisirt. Letzteres Polymere siedet von 170 bis 175° unter einem Druck von 12 bis 15 mm und ist im Uebrigen ein fester, in groſsen Nadeln krystallisirender, bei 33,5° schmelzender Körper, der durch Destillation im Vacuum gereinigt werden kann, oder auch auf die Weise, daſs man ihn in seinem neunfachen Gewicht Alkohol auflöst bei einer Temperatur von 30° und die Lösung danach der Verdunstung überläſst. Dieser Chlorpropionsäure-Paraldehyd geht bei der Destillation wieder in Chlorpropionsäurealdehyd über; im Gegensatz zu diesem reducirt er alkalische Kupferlösung nicht; Wasser, Silberacetat, Bleiacetat greifen ihn nicht an, nur mit Barytwasser wird bei 110° eine Einwirkung erzielt, aber der Hauptsache nach unter Abscheidung eines Harzes. — *Metacroleïn* (1) schmilzt nach Ihnen bei 45 bis 46°. Die Dampfdichte wurde zu 5,9 (berechnet für $C_9H_{12}O_3$ = 5,8) gefunden, bei 160° beginnt es sich zu dissociiren. Durch Einwirkung von Brom bildet es das von Linnemann sowie Henry (2) dargestellte *polymere Acroleïndibromid*, welchem in Folge dessen die Formel $(C_3H_4Br_2O)_3$ beigelegt werden muſs (*Metacroleïndibromid*).

Dieselben (3) empfehlen zur Darstellung des *Acroleïndibromids* (*Dibrompropionsäurealdehyds*) (4), allmählich Brom (1 Mol.) zu einer Lösung von *Acroleïn* (1 Mol.) in dem zweifachen seines Volums Aether hinzuzubringen und später im Vacuum zu destilliren. Das reine Bromid siedet zwischen 79 und [illegible] unter einem Druck von 5 bis 6 mm und stellt eine farblose oder schwach bräunlich gefärbte, dichte, die Augen und

(1) JB. f. 1859, 334. — (2) JB. f. 1874, 513. — (3) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 1[illegible]6. — (4) Aronstein, JB. f. 1864, 332.

Athmungsorgane stark angreifende Flüssigkeit dar, die alkalische Kupferlösung stark reducirt. In Berührung mit Luft und bei Gegenwart einer kleinen Menge Bromwasserstoffsäure entsteht aus dem Aldehyd ein *gummiartiges Polymere*. Das von Henry sowie Linnemann erhaltene *krystallisirte* Polymere (1) konnten Sie nach Deren Angaben nicht gewinnen; es entstand vielmehr durch Sättigung des Aldehyds mittelst Chlorwasserstoffsäure im Verlauf von fünf Tagen. Den Schmelzpunkt desselben fanden Sie nach Umständen verschieden, je nachdem zur Feststellung desselben die Heizflüssigkeit langsam oder rascher erhitzt worden war; es stellte sich heraus, dafs bereits beim Schmelzen dieses Polymere sich wieder in seine einzelnen Moleküle zerlegt und dadurch allmählich die gummiartige Modification gebildet wird. Einmal schmolz das krystallisirte Product bei 79°; als dann zum zweitenmale die Temperatur des Bades längere Zeit bei 70° constant erhalten wurde, schmolz der Körper bei 72° und als sehr rasch erhitzt wurde, bei 82 bis 84°. Behandelt man das gummiartige Polymere bei gewöhnlicher Temperatur mit einer alkoholischen Auflösung von Natriumäthylat, fällt danach das vom Bromnatrium ablaufende Filtrat mit Kohlensäure (zur Abscheidung des Natriums), entfernt den Alkohol auf dem Wasserbade und setzt zum Rückstande Wasser, so entsteht ein öliger, bald fest werdender Körper der Zusammensetzung $3(C_3H_3BrO)$. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt erscheint derselbe in kleinen Nadeln, die bei 77 bis 78° schmelzen und mittelst Wasserdampf leicht zu destilliren sind. Durch Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und verdünnter Schwefelsäure zerlegen sie sich unter Bildung von *Monobromacroleïn*. — Läfst man die Einwirkung von Natriumäthylat auf das gummiartige polymere Acroleïnbromid in der Wärme des Wasserbades sich vollziehen, so entsteht ein Körper der Formel $C_9H_7BrO_3$ in kleinen, zu Flocken vereinigten Nadeln, die bei 140° schmelzen, ammoniakalische Silberlösung weifs und ammoniakalisches Kupferchlorür

(1) JB. f. 1874, 513; vgl. die vorhergehende Mittheilung.

gelb fällen, sowie auf Fehling'sche Lösung nicht reagiren. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure giebt dieser Körper wie der oben beschriebene Monobromacroleïn.

P. van Romburgh (1) hat die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Acroleïn* (2) sorgfältiger studirt. Der Hauptsache nach erhält man dabei eine zwischen 109 und 110° siedende Flüssigkeit der Formel $C_3H_4Cl_2$, welche zur Prüfung der Identität mit dem *β-Monochlorallylchlorid (Dichlorpropylen)* vom Siedepunkt 106° (3) mit Chlor behandelt wurde, das dieselbe energisch absorbirt. Es entsteht hierbei *Tetrachlorpropan* vom Siedepunkte 179 bis 180°, dasselbe, welches auch aus Allylidenchlorür (4) und zwar entgegengesetzt den Angaben Geuther's (4) gewonnen werden konnte. Es besitzt die Dichte 1,521 bei 15°. Da Hartenstein (5) seinem bei 109° siedenden *Allylendichlorid* die Formel CH_2Cl-C-CH_2Cl giebt, so war zu untersuchen, ob das von Diesem hieraus dargestellte Tetrachlorid (5) wirklich mit dem in Rede stehenden isomer war. Es ergab sich indefs völlige Identität, auch in den Siedepunkten (Hartenstein giebt 171° an) dieser Körper, wodurch also das aus Acroleïn erhaltene Chlorid $C_3H_4Cl_2$ mit der von Hartenstein dargestellten Verbindung sich gleichfalls als identisch erwies. Dieser kommt somit die von Friedel und Silva (3) gegebene Constitutionsformel CH_2Cl-CH=$CHCl$ und dem Tetrachlorpropan diejenige CH_2Cl-$CHCl$-$CHCl_2$ zu. — Ein Isomeres des β-Monochlorallylchlorids fand sich unter den Reactionsproducten von Phosphorpentachlorid auf Acroleïn nicht, dagegen liefs sich unter den höher siedenden ein Körper der Formel $C_3H_5Cl_3$ gewinnen, welcher nach erneuter Behandlung der zwischen 145 und 150° destillirenden Antheile mit Chlor, aus diesen rein darzustellen war. Er siedet bei 146 bis 148°, hat die Dichte 1,362 bei 15° und ist infolge dessen ein *isomeres Trichlorhydrin*. Mit kaustischem Kali verwandelt sich dieses hauptsächlich in ein

(1) Compt. rend. 92, 1110; Arch. néerland. 16, 126. — (2) Hübner und Geuther, JB. f. 1860, 305. — (3) Friedel und Silva, JB. f. 1872, 331. — (4) Acroleïnchlorid, JB. f. 1860, 305. — (5) JB. f. 1873, 329.

bei 85° siedendes Dichlorid $C_3H_4Cl_2$ neben etwas β-Chlorallylchlorid, weshalb van Romburgh ihm die Constitution CH_2Cl-CH_2-$CHCl_2$ zuschreibt. Das gleiche Trichlorhydrin entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Acroleïnchlorhydrat (β-Chlorpropionsäurealdehyd)* (1).

S. Oeconomides (2) liefs auf *Isobutylaldehyd* Phosphorpentachlorid einwirken derart, dafs auf das letztere der Aldehyd langsam tropfte unter Abkühlung des Gefäfses, und erhielt dadurch der Hauptsache nach neben *Isobutylenchlorür Monochlorisobutylen*, $(CH_3)_2$=C=CHCl, eine zwischen 65 und 68° destillirende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9785 bei 12° und angenehmem ätherischem Geruch. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die Formel. Der gleiche Körper entsteht auch aus Isobutylenchlorür mit alkoholischem Kali bei 100°. Letzteres, [$(CH_3)_2$=CCl-CH_2Cl], siedet nicht ohne Zersetzung bei 103 bis 105°, hat eine Dichte von 1,0111 bei 12° und stellt im Uebrigen eine farblose Flüssigkeit vor von angenehmem Geruch, deren Dampfdichtebestimmung die Formel bestätigte. Wird diese Verbindung mit dem zweifachen ihres Gewichts an wässerigem Ammoniak auf 180° erhitzt, so entsteht der Hauptsache nach das oben beschriebene Monochlorisobutylen.

Nach Demselben (3) entsteht durch längere Einwirkung von Salzsäuregas auf *Isobutylaldehyd* (während 5 Stunden) ein Körper der Formel $C_8H_{14}O$. Er findet sich in der bei der Reaction entstandenen oberen Schicht, während die untere ($^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ der oberen) hauptsächlich aus concentrirter Salzsäure besteht; jene destillirt anfangs zwischen 210 und 214° und giebt durch Fractionirung im Vacuum (zum Schlufs über Kalihydrat) die neue Verbindung vom Siedepunkte zwischen 230 und 231° unter einem Druck von 771,6 mm. Sie stellt im Uebrigen ein farbloses dickes, angenehm riechendes Oel vor vom spec. Gewicht 0,9575 bei 0°, das sich durch Einwirkung von Alkalien in der Wärme leicht verharzt. Mit feuchtem Sil-

(1) JB. f. 1879, 552. — (2) Compt. rend. **92**, 884; Bull. soc. chim. [2] **35**, 497. — (3) Bull. soc. chim. [2] **36**, 209.

eroxyd giebt sie einen Silberspiegel; auf ihre ätherische Lösung irkt Brom ohne Bromwasserstoffentbindung sogleich ein.

Derselbe (1) erhielt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein Gemenge von gleichen Theilen *Isobutylaldehyd* nd absolutem Alkohol zwei Schichten, von denen die obere ach dem Waschen und Trocknen mit Kaliumcarbonat ein Prouct darstellt, aus welchem *Isobutylacetal*, $(CH_3)_2$=CH-CH $(OC_2H_5)_2$, gewonnen werden kann. Zu dem Ende erhitzt man asselbe mit Natriumäthylat mehrere Stunden hindurch auf 100°, is keine Abscheidung von Chlornatrium mehr erfolgt und recificirt. Das Isobutylacetal ist eine farblose, angenehm nach enchel riechende Flüssigkeit von der Dichte 0,9957 bei 12,4° nd dem Siedepunkt zwischen 134 und 136°. Eine Dampfdichteestimmung ergab das erwünschte Resultat.

Als S. Oeconomides (2) bei der Bereitung des oben rwähnten *Isobutylacetals* das Rohproduct mit Natriumäthylat, elches freies Natrium enthielt, auf dem Wasserbade einige Stunden reagiren liefs, gewann Er eine Flüssigkeit, die sich bei ler versuchten Destillation zersetzte. Durch Wasser konnte daraus eine ölige, zwischen 215 und 222° destillirende Verbindung der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ abgeschieden werden, die in reinem Zustande bei 223° unter einem Druck von 756,8 mm siedete und das spec. Gewicht 0,9415 bei 0° besafs. Vielleicht besitzt dieselbe die Constitution $(CH_3)_2$=C=CH-O-(-CH-OC_2H_5)-CH =$(CH_3)_2$; durch ihre ätherische Lösung wird Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen, mit Salzsäure bei 100° spaltet sie Chloräthyl ab.

W. Fossek (3) veröffentlichte eine Arbeit über *Condensationsproducte* des *Isobutylaldehyds*. Zur Darstellung des letzeren wendete Er im Allgemeinen das von Lipp (4) empfohene Verfahren an, nur mit dem Unterschiede, dafs der Butylkohol zunächst auf 90° erwärmt wurde, ehe die Chromsäure-

(1) Compt. rend. **92**, 886; Bull. soc. chim. [2] **35**, 500. — (2) Bull. c. chim. [2] **36**, 210. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 649. —) JB. f. 1880, 697.

mischung hinzuflofs und diese (gleichfalls warm) nur in der halben Menge zur Anwendung kam von derjenigen, welche nach der Berechnung für die vollständige Oxydation ausreichend war. Zugleich durchstrich ein Kohlensäurestrom das Destillationsgefäfs, aus welchem der Aldehyd sogleich nach seiner Bildung abtropfte. Erhitzt man diesen Isobutylaldehyd mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat zu gleichen Volumen 60 bis 70 Stunden hindurch auf 150° und destillirt danach mit Wasserdampf, so erhält man neben unveränderter Substanz ein Condensationsproduct in der Vorlage. Um dieses zu gewinnen, wird die obere Schicht des Destillats für sich fractionirt, das bis 130° Uebergehende für eine neue Behandlung mit Natriumacetat zurückgestellt und das höher Siedende im luftverdünnten Raume weiter verarbeitet. Das in letzterem (bei 18 mm) zwischen 50 und 70° Uebergehende stellt einen unreinen Körper der Formel $C_8H_{14}O$ vor, während das bei 140° Destillirende sich als identisch mit dem Product zeigte, das neben Natriumacetat nach der Behandlung des Einwirkungsproducts mit Wasserdampf im Kolben verblieb. Der Körper $C_{18}H_{14}O$ läfst sich im Kohlensäurestrom ohne Zersetzung fractioniren, siedet im reinen Zustande (unter Kohlensäuredruck) zwischen 149 und 151°, besitzt einen angenehmen esterartigen Geruch und verhält sich übrigens gegen ammoniakalische Silberlösung und Natriumdisulfit wie ein Aldehyd. Aus der Verbindung mit letzterem Salz liefs er sich durch Soda wieder abscheiden. Ein unter Abkühlung mit Eis in Schwefelkohlenstofflösung gebildetes *Bromadditionsproduct* wurde zwar nicht rein erhalten, besafs aber der Menge des verbrauchten Broms zufolge die Formel $C_8H_{14}O . Br_2$. Mit Chromsäuremischung geht die Verbindung $C_8H_{14}O$ nach einigen Tagen (bei gewöhnlicher Temperatur) in ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure; durch Hinstellen über Kaliumhydroxyd an der Luft neben Essigsäure in eine Säure, wahrscheinlich der Formel $C_8H_{13}O_2$, über. — Die oben erwähnte, gegen 140° unter 18 mm Druck siedende Substanz, welche sich der Hauptsache nach vom Natriumacetat im Kolbenrückstand direct trennen liefs, siedet im reinen Zustande zwischen

136° und 138° beim angegebenen Barometerstand, ist eine fast farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit von schwachem angenehmem Geruch und bitterem kratzendem Geschmack, sowie in Wasser unlöslich. Sie besitzt wie Butylaldehyd die empirische Formel C_4H_8O, ist aber mit dem beschriebenen Product der gleichen Zusammensetzung *polymer* und zwar nach dem Schema $C_8H_{16}O_2$ zusammengesetzt. Sie verhält sich noch gegen Silberlösung und Natriumdisulfit wie ein Aldehyd, oxydirt sich aber an der Luft nicht. Durch Behandlung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus ihr Isobuttersäure.

A. Lieben und S. Zeisel (1) haben die Bildungsweise sowie das Verhalten von *Crotonaldehyd* (2) näher untersucht. Als *Darstellungsmethode* des letzteren empfehlen Sie die Einwirkung von essigs. Natron auf Acetaldehyd derart, dafs 1 Vol. der concentrirten Salzlösung mit 10 Vol. Acetaldehyd in verschlossenen Gefäfsen 24 Stunden hindurch auf 100° erhitzt wurde. Der Crotonaldehyd verbindet sich mit Natriumdisulfitlösung leicht und unter Erwärmen zu einem krystallinischen Magma, aus welchem indefs mittelst kohlens. Natriums der Aldehyd nicht direct wieder abgeschieden werden kann. Mit *Brom* erhält man ein Additionsproduct der Formel $C_4H_6OBr_2$, ein schweres, bei —35° nicht erstarrendes Oel, das bei längerem Stehen unter Dunkelwerden sich zersetzt und mit Natriumdisulfitlösung nach einiger Zeit eine krystallinische Abscheidung giebt. Vielleicht besteht dasselbe aus *Dibrombutyraldehyd* CH_3-CHBr-CHBr-CHO. Bei *Reductionsversuchen* mit dem Crotonaldehyd bildeten sich auf gewöhnlichem Wege nur harzartige Producte; in folgender Weise konnte jedoch eine glatt verlaufende Einwirkung erzielt werden. 1 Thl. Aldehyd wurde zu kleinen Antheilen in 15 Thln. fünfzigprocentiger Essigsäure gelöst, mit 3 Thln. feiner Eisenfeile versetzt, während acht Tagen bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt und endlich am Rückflufskühler einige Stunden hindurch erwärmt. Man destil-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 960. — (2) JB. f. 1872, 433.

lirt sodann und erhält zunächst durch Rectication der flüchtigeren Producte aus dem Wasserbade normalen *Butyraldehyd*. Der danach verbleibende Rückstand liefert nach Hinzufügen von Natriumdisulfitlösung, Abheben der damit sich nicht vereinigenden Schicht, Kochen derselben mit verdünnter Kalilauge während einiger Stunden, Abtrennen des oben schwimmenden Oels, Behandeln mit Potasche und Rectification desselben über Natrium, ein Gemenge von *Butylalkohol* und *Crotonylalkohol*, das einen fast constanten Siedepunkt von 117 bis 117,5° zeigt. Um diese Alkohole von einander zu trennen, behandelt man das Gemenge mit Brom, entweder direct oder in wässeriger Lösung. Im letzteren Falle schied sich eine kleine Menge Oel ab, während die wässerige Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Natriumsulfat, Ausschütteln mit Aether und Rectificiren über Natrium eine bei 116,3° (corr.) siedende Substanz von den Eigenschaften des normalen Butylalkohols hinterliefs. Läfst man direct Brom auf das Alkohol-Gemenge wirken, so mufs das Product mit der 20fachen Menge Wasser am Rückflufskühler gekocht (während 30 Stunden), zu zwei Drittel abdestillirt, rectificirt und danach mit Natriumdisulfit geschüttelt werden, welches letztere den Butylalkohol ungelöst zurück läfst. Verfährt man derart, dafs man das rohe bromirte Gemisch unter 20 mm Druck direct destillirt, so läfst sich der Butylalkohol zum gröfsten Theile abtreiben, während der verbleibende Rückstand ungefähr die Zusammensetzung $C_4H_8OBr_2$ zeigt. Indefs gelang es nicht, einen reinen Körper dieser Formel aus dem rohen Bromür zu gewinnen und so wurde denn dieses mit einprocentigem Natriumamalgam (zunächst 500 g auf 25 g Bromür, die in 1 Liter Wasser vertheilt waren) reducirt. Das danach erhaltene Destillat wurde von Neuem mit gleichen Mengen Natriumamalgam behandelt (in kleinen Portionen während einiger Tage einzutragen), wiederum destillirt und endlich fractionirt. Auf die Weise gelang es, ein Oel abzusondern, das nach dem Trocknen über Potasche und sodann Kalk sowie Destillation über Natrium, bei 117,5 bis 120° siedete, einen allylalkoholähnlichen Geruch besafs und die Zusammensetzung eines *Crotonylalkohols* C_4H_8O zeigte, ohne

indefs nachweislich rein zu sein. — Wird das bei 117° siedende Gemenge von Butyl- und Crotonylalkohol unter Abkühlen mit Jodwasserstoff gesättigt, oder läfst man darauf Jod und Phosphor einwirken, so erhält man ein Gemenge von normalem und secundärem Butyljodid. — Der oben erwähnte Rest, der sich nach directer Einwirkung von Brom auf das Butyl-Crotonylalkohol-Gemisch ergab, als von den entstandenen Körpern, nachdem sie mit Wasser gekocht waren, zwei Drittel abdestillirt wurden, enthält einen neuen Körper, das *Butenylglycerin*. Zur Reindarstellung desselben wurde es zunächst durch Kochen mit Bleioxyd von beigemengter Bromwasserstoffsäure befreit, sodann abfiltrirt und verdampft. Die verbleibende Flüssigkeit ist gelblich gefärbt und dicklich; sie läfst sich durch Aufnehmen in absolutem Alkohol von etwas anhaftendem Bromblei scheiden und nach Verdunsten dieser alkoholischen Lösung unter einem Druck von 27 mm destilliren. Das derart resultirende reine *Butenylglycerin* $C_4H_{10}O_3$ stellt eine schwach gelblich gefärbte, dicke, in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zwar erstarrende, aber nicht krystallisirende Flüssigkeit vor von süfsem Geschmack und (wahrscheinlich) der Constitution CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH. Es siedet unter dem angegebenen Druck bei 172 bis 175°. Mit Essigsäureanhydrid (20 g auf 3 g Butenylglycerin und Erhitzen auf 150° während 20 Stunden) geht es in ein *Triacetin* $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$ über, eine mit Wasser nicht mischbare, unter einem Druck von 27 mm bei 153 bis 155° siedende Flüssigkeit, die durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° in ihre Componenten zerfällt. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt das Butenylglycerin (bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° im Rohr) in secundäres Butyljodid, Jod und Phosphor in *Crotonyljodür*. Zur Darstellung des letzteren werden 5,7 g trockenes Butenylglycerin mit 1,9 g gepulverten Jods unter Erwärmen und Umrühren gemengt und wird in das Gemenge im Kohlensäurestrom allmählich 0,3 g Phosphor in kleinen trockenen Stückchen eingetragen. Operirt man in einer Retorte, so destillirt, da man zweckmäfsig nach dem jeweiligen Eintragen des Phosphors erwärmt, neben

Wasser ein gelbes Oel, während ein Harz im Rückstande verbleibt. Das Oel mufs zur Abtrennung von etwas Phosphor vorsichtig mit Jod behandelt werden, danach zur Reinigung mit alkalischem, sodann reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt werden. Im reinen Zustande siedet es zwischen 131 und 133°, zeigt die Zusammensetzung C_4H_7J und ist nach seiner Bildungsweise *Crotonyljodür*, CH_3-CH=CH-CH_2J. Mit metallischem *Quecksilber* vereinigt sich dasselbe zu einer aus Alkohol rein weifs krystallisirenden Masse. — Auch durch Einwirkung von Oxalsäure auf *Butenylglycerin* scheint Crotonylalkohol zu entstehen.

Dieselben (1) erhielten bei der Reduction des *Crotonchlorals* (2) neben einigen chlorhaltigen Verbindungen die gleichen, nach Obigem aus dem Crotonaldehyd gewonnenen Producte. Die Operation selbst wurde ganz ähnlich mit Anwendung von 200 g fünfzigprocentiger Essigsäure und 100 g Eisenfeilen auf 25 g des Chlorals vollzogen, und zwar durch anfängliches Hinstellen des Gemenges bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln (acht Tage hindurch), sowie späteres Kochen während einiger Stunden am Rückflufskühler; die entstehenden Producte wurden zur Entfernung des Aldehyds mit Natriumdisulfitlösung behandelt und wurde der hierin unlösliche Antheil nach dem Trocknen mit Potasche und (später) Kalk fractionirt. — Diese Resultate stehen nicht ganz mit den von Sarnow (3) gewonnenen in Einklang, welcher durch Reduction des Crotonchlorals neben Crotonaldehyd Monochlorcrotonaldehyd erhielt.

Newbury (4) hat die von Wurtz (5) bereits beobachtete Bildungsweise des *Crotonaldehyds* (6) durch Destillation von *Aldol* (7) zu einer *Darstellungsmethode* dieses Aldehyds benutzt. Zu dem Ende erhitzt man das Aldol in einem Oelbade auf 140 bis 150° und trocknet später den Crotonaldehyd über kohlens. Kalium. Zur Darstellung des Aldols verfährt man zweckmäfsig

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 982. — (2) JB. f. 1870, 602 f. — (3) JB. f. 1872, 513 f. — (4) Compt. rend. **92**, 196. — (5) JB. f. 1878, 612. — (6) JB. f. 1872, 433. — (7) JB. f. 1872, 448; f. 1873, 473.

mit der Vorsicht, dafs man das Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Aldehyd probeweise von Zeit zu Zeit untersucht, welche Ausscheidung mittelst kohlens. Natrium daraus erfolgt. Die beste Ausbeute erhält man, wenn diese eine dickliche ölige, nicht krystallinische Flüssigkeit ist. (Vgl. unten Wurtz.)

A. Wurtz (1) hat neuerdings (2) eine etwas veränderte Vorschrift für die Bereitung von *Aldol* (2) gegeben. Danach überläfst man ein Gemisch gleicher Theile Aldehyd, Wasser und Salzsäure, deren Auflösung sich bei 0° vollzogen hat, einfach sich selbst während dreier Tage bei einer Temperatur von 15° und an einem hellen Orte. Auf diese Weise erhält man aus 2 kg Aldehyd 407 g Aldol. Als Bildungsgleichungen für letzteres stellt Er folgende auf : 1) CH_3-CHO + HCl = CH_3-CH(OH)-Cl; 2) CH_3-CH(OH)Cl + CH_3CHO = CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO + HCl.

A. Barbaglia (3) erhielt durch Erhitzen von Schwefel (9 Thl.) mit *Valeraldehyd* (25 Thl.) auf 250° während 8 Stunden neben Valeriansäure *Valerosulfaldehyd* $C_5H_{10}S$ nach der Gleichung: $4 C_5H_{10}O + S_2 = 2 C_5H_{10}S + 2 C_5H_{10}O_2$. Der neue Körper siedet zwischen 114 und 115° und ist im Uebrigen eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem, zwiebelartigem Geruch, die in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich ist, sich mit Natriumdisulfit nicht vereinigt und neutral reagirt. Mit dem von Schröder (4) dargestellten *Sulfovaleraldehyd* ist der in Rede stehende Körper *isomer*.

H. B. Hill (5) hat Seine Untersuchungen über *Furfurol* (6) und dessen Derivate sowie über *Pyroxanthin* (7) ausführlicher mitgetheilt. — Der *Mucobromsäure* wird die Constitution der Formel CBr_2(COH)-$\overset{||}{C}$-COOH gemäfs gegeben, da dieselbe durch Oxydationsmittel in Dibrommaleïnsäure (8) und durch Alkalien

(1) Compt. rend. 92, 1438. — (2) JB. f. 1872, 448; vgl. oben (Newbury). — (3) Gazz. chim. ital. 11, 95. — (4) JB. f. 1871, 516. — (5) Am. Chem. J. 2, 33, 98, 165; Daselbst 3, 332 (Pyroxanthin). — (6) JB. f. 1878, 709; f. 1879, 606; f. 1880, 734; dieser JB.: Säuren. — (7) JB. f. 1878, 364; f. 1880, 702 — (8) JB. f. 1864, 375; f. 1874, 594, 598.

in Dibromacrylsäure (1) neben Ameisensäure übergeführt werden kann. — Die *Brommucobromsäure* (2) wird mit *Mucobromylbromid* bezeichnet und diesem der Schmelzpunkt 55 bis 56° gegeben. Letzteres entsteht auch neben Dibrommaleïnsäure beziehungsweise deren Anhydrid bei der Einwirkung von trockenem Brom (3) auf Mucobromsäure. — Läfst man auf eine wässerige Lösung von *Brompropiolsäure* (4) einen Ueberschufs von Brom einwirken, so scheidet sich ein allmählich fest werdendes Oel aus, das aus Benzol zweckmäfsig umkrystallisirt werden kann. Dieser Körper ist *Tribromacrylsäure* $C_3HBr_3O_2$, farblose schiefe Prismen, die in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser wenig löslich sind und bei 118° schmelzen. In Wasser von 20° ist die Säure zu 1,36 Proc. löslich. Das *Baryumsalz* $Ba(C_3Br_3O_2)_2 . 3H_2O$ zeigt lange Nadeln, die zu 23,66 (auf wasserfreies Salz berechnet) in Wasser von 20° sich lösen; das *Calciumsalz* $Ca(C_3Br_3O_2)_2 . H_2O$ bildet gleichfalls Nadeln; das *Silbersalz* $AgC_3Br_3O_2$ krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln.

J. G. Schmidt (5) hat *Furfurcrotonaldehyd* $C_8H_8O_2$, entweder $C_4H_3O-CH=CH-CH_2-COH$ oder $C_4H_3O-CH=C(CH_3)-COH$, erhalten durch Einwirkung von Natronlauge (5 Thle. 10 procentiger) auf eine Lösung von 1 Thl. *Furfurol* gemischt mit 2 Thln. *Propylaldehyd* in 100 Thln. Wasser. Man erhitzt die Masse auf 20 bis 30°, neutralisirt nach dem Ausscheiden eines gelben Oels mit Schwefelsäure oder besser Weinsäure, destillirt, schüttelt das Destillat mit Aether aus und bringt den Verdunstungsrückstand langsam auf 200°, um beigemengtes Wasser und Furfurol zu entfernen. Nun wird noch einmal, um eine braune Schmiere fortzuschaffen, mit Wasserdampf destillirt und wie üblich weiter behandelt. Der über Chlorcalcium entwässerte Furfurcrotonaldehyd ist ein schwach gelblich gefärbtes, lichtbrechendes, stark nach Zimmt riechendes Oel, das selbst unter vermindertem Druck sich nicht unverändert destilliren läfst und an der Luft bald unter Braunfärbung verharzt. Im Uebrigen

(1) JB. f. 1878, 711. — (2) JB. f. 1878, 712. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 603. — (4) JB. f. 1878, 711. — (5) Ber. 1881, 574.

ähnelt der Aldehyd dem *Furfuracroleïn* (1), z. B. in seinem Verhalten gegen Fuchsin und schweflige Säure; er geht mit Silberoxyd und Wasser in eine Säure, wahrscheinlich *Furfurquartenylsäure* $C_8H_8O_3$ über, die in weißen glänzenden, bei 107° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

P. Friedländer und R. Henriques (2) empfehlen zur Darstellung von *o-Mononitrobenzaldehyd* (3), eine alkalische Lösung von *o-Mononitrozimmtsäure* mit $^1/_2$ bis $^1/_4$procentiger Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur unvollständig zu oxydiren. Man verwendet die Hälfte des Gewichtes der Zimmtsäure an Permanganat; nach dem Abfiltriren des Braunsteins zieht man mit Aether aus und krystallisirt das nach Verdunsten des letzteren erhaltene, allmählich erstarrende Oel aus verdünnter Essigsäure einmal um. Besser noch geschieht die Darstellung des Aldehyds aus dem *Aether* der o-Nitrozimmtsäure. Man löst ihn dazu in rauchender Salpetersäure, trägt unter Vermeidung starker Erwärmung einen Ueberschuſs von Natriumnitrit ein, läſst mehrere Stunden hindurch stehen, gieſst in Wasser, wäscht das ausfallende Oel und destillirt es mit Wasserdampf unter Zusatz von Soda. Nach Ihnen schmilzt der o-Nitrobenzaldehyd bei 46°, destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, besitzt einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch und krystallisirt aus Wasser, in dem er schwierig sich löst, in centimeterlangen, schwach gelben Nadeln. In anderen Mitteln löst er sich leicht; mit saurem schwefligsaurem Natrium geht er eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, leicht in Wasser lösliche Verbindung

(1) JB. f. 1880, 703. — (2) Ber. 1881, 2801. — (3) JB. f. 1880, 710; im JB. : Dinitrophenylessigsäure.

ein, durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man daraus *o-Mononitrobenzoësäure*; concentrirte wässerige Natronlauge führt ihn bei gewöhnlicher Temperatur in *o-Mononitrobenzylalkohol* (1) über. Dieser bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 74°, die sich in Wasser etwas schwer, in anderen Mitteln leicht lösen.

F. White (2) hat die von Ihm und Jackson (3) ausgeführte Untersuchung über *substituirte Benzaldehyde* in einer ausführlichen Abhandlung niedergelegt. — *m-Monobrombenzaldehyd*, aus m-Monobrombenzylbromid (4) und *o-Monobrombenzaldehyd* aus o-Monobrombenzylbromid (5) dargestellt, bilden schwere farblose Oele, von denen das erstere an der Luft oder durch Oxydationsmittel m-Brombenzoësäure giebt. Von den beschriebenen Aldehyden wird die Orthoverbindung durch Luft am leichtesten oxydirt.

E. Paternò und S. Scichilone (6) bemühten sich vergebens, durch Einwirkung von *Chromylchlorid* auf *Cymol Cumin-* beziehungsweise *Isocuminaldehyd* nach Étard (7) zu gewinnen. Das nach Vorschrift des Letzteren dargestellte Oel siedete in weiten Grenzen, zwischen 180 und 230°, konnte partiell mittelst Natriumdisulfit in eine Sulfitverbindung und durch Zersetzung dieser letzteren in einen bei 208 bis 211° siedenden *keton*artigen Körper verwandelt werden, der bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure nicht Cuminsäure sondern Toluylsäure gab.

Shadwell (8) hat das *Vanillin* (9) gemessen. Es ist monosymmetrisch. a : b : c = 1,7942 : 1 : 3,9463; β = 60°33'. Beobachtete Formen (001) 0 P, ($\bar{1}$01) + P ∞, (110) ∞ P, ($\bar{1}$12) $^1/_2$ P. Die Krystalle sind stets nach der Orthodiagonale verlängert und entweder tafelförmig durch Vorherrschen von (001), oder prismatisch durch gleichartige Ausbildung von (001) und ($\bar{1}$01);

(1) Jaffé, JB. f. 1878, 988. — (2) Am. Chem. J. **3**, 30. — (3) JB. f. 1878, 622. — (4) JB. f. 1876, 390. — (5) Daselbst. — (6) Gazz. chim. ital. **11**, 53. — (7) JB. f. 1880, 710; vgl. auch JB. f. 1878, 319. — (8) Zeitschr. Kryst. **5**, 313. — (9) JB. f. 1874, 519.

meistens sind es Zwillinge nach ($\bar{1}01$) mit einem stumpfen Winkel auf (001). Beobachtete Winkel : (110) : ($\bar{1}10$) = $65^0 13^1/_2{}'$; (110) : (001) = $74^0 38'$; (001) : ($00\bar{1}$) = $4^0 52'$. Spaltbarkeit vollkommen nach (001); die optische Axenebene steht normal zur Symmetrieebene und nahezu senkrecht zu ($\bar{1}01$).

C. Lorenz (1) beschrieb einige Abkömmlinge des *Piperonals* (2). Läfst man ein Gemenge von 5 Thl. desselben, 3 Thl. Natriumacetat und 8 Thl. Buttersäureanhydrid 6 Stunden hindurch am Rückflufskühler sieden, so erhält man nach dem Erkalten einen braunen Krystallkuchen, der sich in Wasser löst und sodann an Aether eine Masse abgiebt, die mit Natriumcarbonatlösung und danach Salzsäure versetzt, eine neue Säure: *Methylendioxyphenylangelicasäure*, $C_6H_3{\equiv}[{=}O_2{=}CH_2, {-}C_4H_6{-}COOH]$ abscheidet. Diese ist in Wasser schwer, in Alkohol sowie Aether leicht löslich und zeigt im Uebrigen verfilzte Nadeln von unbestimmtem Schmelzpunkt (120 bis 160°). Das *Silbersalz* hat die Formel $C_{12}H_{11}AgO_4$. Natriumamalgam verwandelt die Säure in ein Hydratationsproduct, wahrscheinlich *Methylendioxyphenylvaleriansäure*. Da die Methylendioxyphenylangelicasäure mit der Hydropiperinsäure (3) isomer ist, so giebt Lorenz ersterer die *Constitutions*formel $C_6H_3{\equiv}[{=}O_2{=}CH_2, {-}CH{=}C{=}(C_2H_5, COOH)]$. Mit *Ammoniak* giebt das Piperonal *Condensationsproducte*. Digerirt man letzteres mit alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von Blausäure, so scheiden sich gut ausgebildete schiefe Prismen der Formel $C_{24}H_{18}N_2O_6$ aus, die bei 213° schmelzen, in Lösungsmitteln unlöslich sind und nach der Gleichung : $3(C_8H_6O_3) + 2NH_3 = 3H_2O + C_{24}H_{18}N_2O_6$ sich bilden. Führt man die Operation derart aus, dafs in einer verschlossenen Flasche mit gesättigter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bei 60 bis 70° digerirt wird, endlich unter Zusatz von etwas Aether, so entsteht eine *isomere*, bei 172° schmelzende Verbindung, die in gelben grofsen, aus verdünntem Alkohol umzukrystallisirenden Nadeln ausfällt. *Anilin* giebt mit Piperonal ein Condensations-

(1) Ber. 1881, 785. — (2) JB. f. 1869, 594. — (3) JB. f. 1862, 272.

product der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$, das sich durch Erwärmen gleicher Mol. der Componenten, bis Sublimation erfolgt, erzeugt. Die nach der Reaction erkaltete homogene Masse erstarrt durch Reiben mit einem Glasstabe zu gelblichweifsen, strahlenförmig vereinigten Nadeln, die aus Ligroïn farblos krystallisiren. Sie schmelzen bei 65°. — *Methylendioxymandelsäure*, $C_6H_3\equiv[=O_2=CH_2, -CHOH-COOH]$, läfst sich aus 5 Thln. Piperonal und 5,3 Thln. 17procentiger Blausäure unter Druck (in einer Selterwasserflasche) bei 60 bis 70° bereiten. Das entstehende Oel, ein *Cyanhydrin*, wäscht man mit Wasser und verseift es mit Salzsäure nach Zusatz von Alkohol; die entstehende Säure wird mit Aether ausgezogen. Letztere zeigt im unreinen Zustande eine braune Schmiere, die erst durch Verdunsten ihrer Lösung (in Aether?) im luftverdünnten Raum krystallinisch wird und im Uebrigen die Eigenschaft zeigt, leicht zu verharzen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 152 und 153° und bildet sie etwas roth gefärbte, körnige Massen. Läfst man das soeben erwähnte Cyanhydrin mit äquivalenten Mengen alkoholischen Ammoniaks reagiren und fügt zum Producte Salzsäure, so erhält man ein Amidonitril, das bei der Verseifung am Rückflufskühler *Methylendioxyphenylamidoëssigsäure*, $C_6H_3\equiv[=O_2=CH_2, -CH(NH_2)-COOH]$, gab. Diese gewinnt man aus der rohen Masse durch Abdunsten des Alkohols, Abfiltriren von harzigen Producten, Verdampfen, Lösen des Rückstandes unter Zusatz von etwas Salzsäure in wenig Wasser und vorsichtiges Versetzen des Filtrats mit Ammoniak. Durch Auflösen in Ammoniak, Vermischen der gelben Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Bleiacetatlösung, Abfiltriren von einem schmutzigen Niederschlag, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten der Lösung und Entfernen des etwa ausgeschiedenen Schwefels, sowie Fällen mit Essigsäure wird sie gereinigt. Die neue Säure erscheint in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, die in heifsem Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast nicht löslich sind und von concentrirter Schwefelsäure mit fleischrother Farbe aufgenommen werden. Mit Metallsalzen giebt sie entsprechende Fällungen. — Hieran anschliefsend theilt Lorenz

mit, dafs *Piperonal* mit einer durch schweflige Säure entfärbten Rosanilinlösung einen tiefgelben, allmählich blutroth werdenden Niederschlag giebt, sowie durch Schwefelwasserstoff in einen nicht näher charakterisirten Sulfaldehyd übergeht.

M. Bösler (1) erhielt *Cuminoïn*, $C_{20}H_{24}O_2$, von wesentlich anderen Eigenschaften, als wie Raab (2) es beschrieb, aus *Cuminol*. Zu dem Ende werden 10 g Cuminol mit 10 g Wasser, 20 g Alkohol und 2 g Cyankalium $1^1/_2$ Stunden hindurch am Rückflufskühler gekocht, die nach dem Erkalten sich ausscheidenden Nadeln abfiltrirt, mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen und derart aus Aether umkrystallisirt, dafs man die Lösung in diesem mit einer grofsen Menge Ligroïn (Siedepunkt 70 bis 75°) versetzt. Das so erhaltene Cuminoïn schmilzt bei 98° und löst sich in den gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht auf; es reducirt Fehling'sche Lösung sehr leicht und wird in alkoholischer Lösung durch Alkalilauge blauviolett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Veränderung mit gelber Farbe löslich. Mit Natriumamalgam in Alkohol scheint aus diesem Aldehyd als Hauptproduct ein Pinakon zu entstehen; in der Mutterlauge des Einwirkungsproducts findet sich *Hydrocuminoïn* (3). Behandelt man Cuminol in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure, so entsteht neben etwas Hydrocuminoïn wesentlich *Desoxycuminoïn*, C_3H_7-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_4-C_3H_7. Die Reaction mufs so lange durchgeführt werden, als eine Probe sich mit Kalilauge noch violett färbt; das neue Product zieht man mit Aether aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Es erscheint in feinen, bei 58° schmelzenden Blättchen, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Oxydirt man das oben besprochene Cuminoïn, so erhält man *Cuminil*, C_3H_7-C_6H_4-CO-CO-C_6H_4-C_3H_7; hierzu leitet man in 2 g des ersteren, welches auf dem Wasserbade geschmolzen wurde, 6 bis 8 Minuten lang trockenes Chlor ein, kocht die nach dem Erkalten erstarrende Masse mit Wasser aus und krystallisirt sie mehrfach aus Ligroïn

(1) Ber. 1882, 328. — (2) JB. f. 1877, 623. — (3) Daselbst.

um. Das Cuminil zeigt schwefelgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 84°, löst sich in den üblichen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht auf, und kann unzersetzt destillirt werden. Durch Alkalien geht es in *Cuminilsäure*, $(C_3H_7-C_6H_4-)_2=C=(-OH, COOH-)$, über. Zur Darstellung derselben werden 10 g Kalihydrat in 5 g Wasser gelöst und wird der bis zur Bildung einer Krystallhaut verdampften Lösung 1 g Cuminil hinzugefügt. Aus der Schmelze scheidet man sodann die Säure durch Salzsäure ab und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser sehr schwer löslich, schmilzt zwischen 119 und 120°, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbrothe Färbung und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. *Anisoïn* (1) erhält man zweckmäfsig auf die Weise, dafs man 10 g *Anisaldehyd* mit 12 g Alkohol, 8 g Wasser und 2 g Cyankalium zunächst am Rückflufskühler zwei Stunden und, nach weiterer Hinzufügung von 2 g Cyankalium, nochmals ein bis zwei Stunden hindurch kocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Anisoïn wird sodann aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Entgegen der Angabe von Rossel (1) (110°) schmilzt es bei 113°; durch Oxydationsmittel wird es in *Anisil*, $CH_3O-C_6H_4CO-COC_6H_4-OCH_3$, verwandelt. Dasselbe bereitet man am besten durch Oxydation des Anisoïns mittelst concentrirter Fehling'scher Lösung derart, dafs man 1 Thl. des ersteren in 5 Thln. 70procentigen heifsen Alkohols löst und so lange mit der Kupferlösung versetzt, bis ihre Farbe nicht mehr verschwindet. Man filtrirt heifs vom Kupferoxydul ab und versetzt das Filtrat mit Wasser. Das ausgeschiedene Anisil zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, die in Wasser unlöslich sind, unzersetzt destilliren und durch Alkalien unter den oben für Cuminilsäure angegebenen Bedingungen in *Anisilsäure*, $(CH_3O-C_6H_4)_2=C(OH)-COOH$, übergeführt werden. Letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weifsen, bei 164° schmelzenden Nadeln, die in Wasser sehr schwer sich lösen und beim Erhitzen

(1) Rossel, JB. f. 1869, 510.

unter Entbindung rothvioletter Dämpfe sich zersetzen. Mit gleicher Farbe löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure; die Färbung verschwindet indefs wieder auf Zusatz von Wasser. Erhitzt man die in Eisessig gelöste Anisilsäure mit Kaliumdichromat in concentrirter Lösung zum Sieden, so entsteht unter Kohlensäureentbindung *Dimethyldioxybenzophenon*, $(CH_3O\text{-}C_6H_4)_2$ $=CO$, welches durch Wasser sich aus dem Rohproduct in feinen Nadeln abscheidet. Es kann aus Alkohol gereinigt werden; in Wasser ist es unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 144° und löst es sich wie in heifsem Alkohol auch leicht in Benzol und Chloroform; auch ist es unzersetzt destillirbar. Direct läfst sich das gleiche Keton aus dem Dioxybenzophenon (1) durch Einführung der Methylgruppen mittelst Jodmethyl und alkoholischem Natron bei 100° erhalten. Durch Brom in Chloroform geht das Dimethyldioxybenzophenon in das *Dibromid*, $C_{15}H_{12}Br_2O_3$, über, ein aus Benzol in Nadeln krystallisirender, bei 181° schmelzender Körper. In Chloroform und Benzol ist derselbe leicht, in Alkohol schwer löslich. — Auch O. Widmann (2) hat sich mit der Darstellung des *Cuminoïns* befafst. Nach Ihm schmilzt dieses bei 98°. Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid daraus bereitete *Acetylderivat*, $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_2$, zeigt anfänglich eine zähe glasartige Masse, welche aus stark verdünntem Alkohol langsam in durchsichtigen glänzenden schiefen vierseitigen Tafeln oder Prismen krystallisirt, die bei 75° schmelzen. Zur Darstellung des *Cuminils* wendet Widmann folgendes Verfahren an. Man kocht eine gewogene Menge Cuminoïn mit einer zur Oxydation genau hinreichenden Menge Chromsäuregemisch bis zur Grünfärbung, fällt danach mit Wasser, wäscht das Präcipitat mit wenig Natronlauge und krystallisirt es aus Alkohol um. Die letztere zieht etwas Cuminsäure (3) aus.

(1) JB. f. 1878, 630 und 595. — (2) Ber. 1881, 609. — (3) In der Abhandlung steht Chininsäure mit dem „Siedepunkt" 114°.

Ketone.

K. Haushofer (1) mafs die Verbindung von *Dichloraceton* mit *unterschwefligs. Natrium*, $CH_2Cl\text{-}C(OH, SO_3Na)\text{-}CH_2Cl . 3H_2O$; sie zeigte sich triklin. a : b : c = 0,5395 : 1 : 0,7639; α) = 90°28′; β) = 113°53′; γ) = 101°. Es sind farblose, flachprismatische Krystalle der Combination ∞P̄∞ (100), ∞P̆∞ (010), 0P (001), ∞P,′ (110), ′P̆,∞ (01̄1), die nach ∞P̄∞ vollkommen spaltbar sich zeigen. Beobachtete Winkel : (001) : (100) = 64°35′; (001) : (010) = 80°2′; (100) : (010) = 75°52′; (100) : (110) = 23°11′; (01̄1) : (001) = 38°24′.

W. Spring (2) hat das *Methylchloracetol* (3) in seinem Verhalten sowohl gegen essigs. Silber (4) als thiacets. Natrium geprüft. Bringt man 50 ccm des ersteren, die in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst sind, mit der äquivalenten Menge Silbernitrat in einem zugeschmolzenen Kolben bei 100° zusammen, so entsteht fast glatt *Aceton* nach der Gleichung : $CH_3\text{-}CCl_2\text{-}CH_3 + 2 AgO\text{-}C_2H_3O = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + (C_2H_3O)_2O + 2 AgCl$. Das zugleich sich bildende Essigsäureanhydrid liefert natürlich mit dem anwesenden Alkohol Essigäther. — Erhitzt man 70 ccm Methylchloracetol mit einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung von thiacets. Natrium 60 Stunden hindurch, gleichfalls in einem zugeschmolzenen Kolben, behandelt das Product mit Wasser und fractionirt das darin Unlösliche, so erhält man neben unangegriffenem Methylchloracetol *Thioaceton* (5), folgender Gleichung gemäfs : $CH_3\text{-}CCl_2\text{-}CH_3 + 2 NaS C_2H_3O = CH_3\text{-}C(S\text{-}C_2H_3O)_2\text{-}CH_3 + 2 NaCl$. Der hiernach anfänglich entstandene Thiacetsäureäther zersetzt sich beim Destilliren.

A. Pinner (6) machte Mittheilung über *Condensationsproducte* des *Acetons*. Kocht man das von Simpson (7) aus dem Aceton mittelst Salzsäure erhaltene rohe Oel nach dem Waschen mit Sodalösung mit 6 bis 8 Thln. 75- bis 80 procentigen Alko-

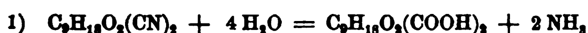
(1) Zeitschr. Kryst. 6, 138. — (2) Ber. 1881, 758. — (3) JB. f. 1857, 270. — (4) JB. f. 1859, 337. — (5) JB. f. 1859, 352. — (6) Ber. 1881, 1070. — (7) JB. f. 1868, 492.

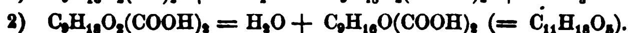
ols und 1/2 Thl. Cyankalium 10 Stunden hindurch am Rückflufskühler, so läfst sich aus der erkalteten Masse ein Filtrat gewinnen, das beim Eindampfen einen alkalischen Rückstand hinterliefs. Dieser enthält zwei Säuren, eine stickstoffhaltige der Formel $C_8H_{13}NO_3$ und eine stickstofffreie $C_7H_{12}O_3$; erstere krystallisirt aus, wenn die Masse in Wasser gelöst, von einem Harz abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt wird. Der Körper $C_7H_{12}O_3$ wird sodann aus der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren zunächst als Syrup gewonnen, welcher durch Wiederauflösen in Wasser, eventuelle Entfärbung der Lösung mit Kohle und erneuertes Ausschütteln mit Aether sowie Abdunsten von diesem gereinigt werden kann, wonach er allmählich erstarrt. Diese Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen, aus Aether in grofsen durchsichtigen Platten, die aufser in den genannten Mitteln auch leicht in Weingeist und Benzol, sowie schwierig in Petroleumäther sich lösen und bei 90° schmelzen. Sie hat wahrscheinlich eine durch folgende Formel auszudrückende *Constitution:* $(CH_3)_2$=[=C(COOH) CH_2-CO-CH_3] und ist als *Mesitonsäure* zu bezeichnen. Ihre Salze sind sehr leicht löslich. Die bereits von Simpson (1) untersuchte Säure $C_8H_{13}NO_3$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das schon unter 100° entweicht; im wasserfreien Zustande liegt ihr Schmelzpunkt bei 174°; sie kann unzersetzt destillirt werden, wird von concentrirter Salzsäure beim Kochen nicht, von concentrirter Schwefelsäure sowie Salpetersäure wenig angegriffen, von Kaliumpermanganat in saurer Lösung indefs oxydirt. Ihre Salze sind leicht löslich; der *Aethyläther* (mittelst Bromäthyl aus dem Kaliumsalz bereitet) löst sich leicht in Alkohol sowie verdünnten Säuren, schwer in Wasser und krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 90°. Erhitzt man diesen Körper mit Benzoylchlorid, so erhält man ein indifferentes, mit *Cocaïn* (2) isomeres Product. Obschon die in Rede stehende Säure durch einfaches Kochen mit Salzsäure sich nicht zersetzt, so spaltet sie doch Kohlensäure und Salmiak ab, wenn sie bei 130 bis

(1) JB. f. 1868, 493. — (2) JB. f. 1865, 451.

140° im Rohr damit erhitzt wird. Oxydirt man sie derart, dafs man sie nach dem Auflösen in Wasser und Versetzen mit Schwefelsäure, um saures Kaliumsalz mit dem später hinzuzufügenden Kaliumpermanganat bilden zu können, sowie Abkühlen mit einer 5- bis 6 procentigen Lösung des letzteren Salzes zusammenbringt, so entbindet sich reichlich Kohlensäure. Das nach der Operation vom Braunstein ablaufende, durch etwas schweflige Säure entfärbte Filtrat enthält zwei neue Verbindungen, eine indifferente und eine Säure. Die indifferente Substanz ($C_6H_9NO_2$) kann nach dem Versetzen mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction durch Aether ausgeschüttelt werden; sie zeigt weifse glänzende, stark lichtbrechende Blättchen, die bei 105 bis 107° schmelzen, bei 60° zu sublimiren beginnen, unzersetzt destilliren und ziemlich leicht in Wasser sowie Aether sich lösen. Die bei dem Alkali verbleibende neue Säure ist sehr unbeständig; sie schmilzt zwischen 84 und 87°, zersetzt sich unter Aufschäumen bei 135° und spaltet beim Umkrystallisiren aus Wasser schon Kohlensäure ab, so dafs eine völlige Reindarstellung bis jetzt nicht gelang. Vielleicht besitzt sie die Formel $C_7H_9NO_4$. — Der oben erwähnte, durch Einwirkung von Cyankalium auf Aceton-Salzsäure entstehende, nach dem Abfiltriren der alkoholischen Lösung hinterbleibende Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_{11}H_{18}N_2O_2 = C_9H_{18}O_2(CN)_2$. Seine Entstehung läfst sich durch die Gleichung : $3 C_3H_6O + 2 HCN = C_{11}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ ausdrücken. Er bildet stark glänzende weifse, oberhalb 320° schmelzende Blättchen, die, wie schon Simpson (1) fand, sublimationsfähig sind. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt der Körper, anscheinend in Verbindung damit, in grofsen glänzenden Prismen. Wird er mit 30 bis 40 Thln. rauchender Salzsäure während 24 bis 36 Stunden erhitzt, so verwandelt er sich in eine stickstofffreie Säure $C_{11}H_{18}O_5$ *(Phoronsäure)*, folgenden Gleichungen gemäfs :

(1) JB. f. 1868, 492.


1) $C_9H_{18}O_2(CN)_2 + 4\,H_2O = C_9H_{18}O_2(COOH)_2 + 2\,NH_3$


2) $C_9H_{18}O_2(COOH)_2 = H_2O + C_9H_{16}O(COOH)_2$ (= $C_{11}H_{18}O_5$).

e Phoronsäure ist in heifsem Wasser schwer, leicht in Alko-l löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 184°. Das *ıre Kaliumsalz* $C_{11}H_{17}KO_5 . 1^1/_2H_2O$ ist in Wasser leicht, in kohol schwierig löslich; das *Calciumsalz* $C_{11}H_{16}CaO_5 . 3\,H_2O$ steht aus kleinen dicken glänzenden, in Wasser ziemlich schwer lichen Prismen, die bei 120° wasserfrei werden; das *Silber-'z* $C_{11}H_{16}Ag_2O_5 . H_2O$ ist ein weifser Niederschlag. Der mittelst omäthyl aus dem Kaliumsalz erhaltene *Aethyläther* $C_{11}H_{16}$ $H_5)_2O_5$ krystallisirt in weifsen langen glänzenden, bei 125° ımelzenden Prismen, die sich auch aus dem Körper $C_9H_{18}O_2$ N)$_2$ durch Erwärmen mit Alkohol und concentrirter Schwefel-ıre auf 100° (während 24 Stunden) bilden. Aus diesem Aether tsteht durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr f 100° das *Phoronamid*, welches glänzende farblose, oberhalb 0° schmelzende Prismen bildet. Das beim Schmelzen der ıoronsäure auftretende *Anhydrid* $C_{11}H_{16}O_4$ (zweckmäfsig bei 0° bereitet) krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, ırk glänzenden Blättchen, ist schwer in heifsem Wasser, leicht heifsem Alkohol löslich, schmilzt bei 138° und destillirt fast ne Zersetzung. Auch dieses läfst sich direct aus dem Cyanid $H_{18}O_2(CN)_2$ erhalten, wenn man letzteres mit starker Salz-ıre etwa 48 Stunden hindurch auf 80 bis 100° erhitzt. Durch nstellen des Anhydrids mit alkoholischem Ammoniak bei ge-ihnlicher Temperatur während 24 Stunden verwandelt es sich *Phoronimid* $C_{11}H_{16}O_3NH$, einen aus Alkohol, worin er schwer ılich ist, in langen glänzenden Nadeln erscheinenden Körper, r bei 205° schmilzt. — Pinner giebt den beschriebenen ırbindungen folgende resp. *Constitutions*formeln : $(CH_3)_2$=C(CN) H_2-C(OH, CH_3)-CH_2-C(OH, CN, CH_3) für das Cyanid $H_{18}N_2O_2$ und $(CH_3)_2$=C(COOH)-CH_2-C(CH_3)=[-O-C(COOH, I_3)-CH_2-] für die Phoronsäure $C_{11}H_{18}O_5$.

H. Gutknecht (1) erhielt durch Reduction des von

(1) Ber. 1880, 1116 (in den vorigen JB. nicht übergegangen).

V. Meyer und Züblin (1) entdeckten *Nitrosomethyläthylketons* eine schön krystallisirte Base, deren Platinsalz für die wasserfreie Base die Formel CH_3-CH=[-N=C-]-CH_3 ergab; dieselbe ist also das isomere Anhydrid des Amidoketons CH_3-CN(NH_2)-CO-CH_3 und steht in nächster Beziehung zu Städel's (2) *Isoïndol*, wie Baeyer's (3) Methylketol. Die freie Base schmilzt bei 88° und siedet bei 189°; sie konnte nicht absolut wasserfrei erhalten werden. Mit Bromwasser in essigs. Lösung behandelt giebt sie ein Bromderivat in orangerothen, stark glänzenden Blättchen, welche an der Luft fast alles Brom verlieren. Salpetrige Säure, Jodwasserstoff und Phosphor bei 180°, Essigsäureanhydrid bei 180°, Jodäthyl bei 100° waren ohne jede Einwirkung, wodurch die Abwesenheit von Amid- oder Imidwasserstoff in der Base bewiesen wird.

Nach G. A. Barbaglia und P. Gucci (4) erhält man ein Gemenge von *Mono-* und *Dichlordiisopropylketon*, wenn man in durch Eis und Kochsalz gekühltes Diisopropylketon (5) langsam trockenes Chlor leitet, bis die Masse eine strohgelbe Farbe zeigt. Das Monochlordiisopropylketon $C_7H_{13}ClO$ ist wie das Dichlorderivat $C_7H_{12}Cl_2O$ eine angenehm nach Campher und Terpentin riechende Flüssigkeit, die zwischen 141 und 142° siedet. Um das Dichlordiisopropylketon in größerer Menge zu gewinnen, darf man das Keton nur mit Wasser für die Einwirkung des Chlors kühlen; dieses Derivat destillirt zwischen 175 und 176° und gleicht es im Uebrigen dem Monochlorderivat. — *Trichlordiisopropylketon* $C_7H_{11}Cl_3O$ entsteht bei Einwirkung des Chlors auf siedendes Diisopropylketon; es zeigt den Siedepunkt zwischen 228 und 229°, ähnelt im Geruch ein wenig den beschriebenen Substanzen, greift aber eingeathmet die Rachenschleimhäute stark an und verharzt leicht.

Nach A. Saytzew (6) entsteht durch Behandlung von

(1) JB. f. 1878, 426. — (2) JB. f. 1877, 631. — (3) JB. f. 1880, 590. — (4) Gazz. chim. ital. **11**, 92. — (5) JB. f. 1874, 531. — (6) Ber. 1881, 2826 (Ausz.).

utyrolacton (2 g) in wässeriger Lösung mit Phosphorjodid 15 g) und Abdestilliren von 1/3 der Masse eine *Monojodbutter-äure* (1), die mittelst Natriumamalgam in normale Buttersäure mgewandelt werden konnte.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (2) theilen weitere Intersuchungen über *Suberon* mit (3), welche hauptsächlich on A. Spiegel angestellt wurden. Dieser erhielt durch Einirkung von Cyanwasserstoff auf dasselbe ein unreines *Cyanydrin* der Formel $C_7H_{12}(OH)CN$, eine farblose Flüssigkeit, elche in Contact mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure Amoniak abspaltet und neben zwei neutralen Substanzen (von enen die eine farblose, bei 179° schmelzende Nadeln, die anere Tafeln vom Schmelzpunkt 130° bildet und die der alkalihen Lösung durch Aether entzogen werden können) sowie nverändertem Suberon, das durch Destillation mit Wasserampf abzutreiben war, eine Säure gab : *Hydroxysuberoncarbcylsäure (Suberylglycolsäure)* $C_7H_{12}(OH)COOH$. Letztere kann ach Entfernung der neutralen Substanzen in der angegebenen Veise und danach bewirktem Ansäuren von Neuem durch Aether er Masse entzogen werden. Man kann sie aus Benzol oder Vasser umkrystallisiren und zeigt sie sodann entweder wassereie glänzende Nadeln, oder glänzende, manchmal einen Zoll nge Tafeln, die ein halbes Molekül Wasser einschliefsen, elches im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 60° entweicht. ie mit *Wasser* verbundene Säure $C_7H_{12}(OH)COOH . 1/2 H_2O$ hmilzt bei 50°, die wasserfreie zwischen 79 und 80°; ihr Gehmack ist anfangs süfslich, dann alaunähnlich adstringirend. rhitzt man sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 120 bis 30°, so geht sie in *Monochlorsuberancarboxylsäure* $C_7H_{12}ClCOOH$ ber, die mittelst Aether aus dem Rohproduct als ein dickes rbloses Liquidum zu gewinnen ist, das sich in Wasser nicht, Alkohol indefs wie in Benzol leicht löst und durch Ammoniak hlor abspaltet. Auf die Haut gebracht, erzeugt es einen bren-

(1) Vgl. JB. f. 1876, 532. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 539. — (3) JB. f. 374, 531, 618; f. 1879, 668.

nenden Schmerz. Diese Chlorsuberancarboxylsäure verwandelt sich durch alkoholisches Kali oder auch Kochen mit Natriumhydroxyd in *Suberancarboxylsäure* C_7H_{11}-COOH, die mit dem Chlorderivat gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigt und sich mit Wasserdampf verflüchtigt in Form von Tafeln absetzt, welche bei 53 bis 54° schmelzen. Diese Säure vereinigt sich mit *Brom* zu einem krystallinischen Product; mit Natriumamalgam bildet sich daraus eine Säure mit höherem Wasserstoffgehalt : *Suberencarboxylsäure* C_7H_{13}-COOH (1), eine mit Wasserdampf destillirende, nach fetten Säuren riechende Flüssigkeit. Dieselbe läfst sich mit gewöhnlicher Salpetersäure zu einer neuen zweibasischen Säure oxydiren, deren Zusammensetzung indefs (entweder $C_8H_{12}O_4$ oder $C_8H_{14}O_4$) bis jetzt nicht genau bestimmt werden konnte.

Goldstein (2) erwähnt in einer kurzen Mittheilung, dafs *Benzoësäure-Phenyläther* durch Reduction *Benzophenon* giebt. Umgekehrt scheinen zunächst bei der Oxydation der *Ketone* zusammengesetzte Ester zu entstehen.

O. Döbner (3) hat die zum Theil in Gemeinschaft mit Stackmann, mit Weifs sowie Wolff (4) ausgeführten Arbeiten über *Benzoylverbindungen* in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben. Zu ergänzen bleibt Folgendes. *Benzobrenzcatechin*, C_6H_5-CO-$C_6H_3(OH)_2$, bildet sich mittelst des *Brenzcatechindibenzoyläthers* (5). Letzteren bereitet man durch Erhitzen von Brenzcatechin (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (2 Mol.); das Rohproduct wird zunächst mit Wasser ausgekocht, sodann mit kaltem natronhaltigem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses Benzoylderivat setzt sich aus einem Gemenge von Alkohol und Aether in grofsen, farblosen, bei 84° schmelzenden Blättern ab, die weder von Wasser noch

(1) In der Abhandlung ist wieder der Name Suberancarboxylsäure gewählt. — (2) Bull. soc. chim. [2] **35**, 108 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. **210**, 246. — (4) JB. f. 1876, 458; f. 1877, 583; f. 1878, 632; f. 1879, 565; f. 1880, 724; dieser JB. S. 461 und Benzoylbenzoësäuren. — (5) Vgl. Nachbaur, JB. f. 1858, 261.

Alkalien aufgenommen werden. Aufser in den genannten Mitteln löst es sich auch leicht in Benzol. Zur Darstellung des Benzobrenzcatechins erhitzt man 32 g (1 Mol.) Brenzcatechindibenzoat mit 28 g (2 Mol.) Benzoylchlorid unter häufig erneuertem Zusatz einer kleinen Menge Chlorzink auf 120°, zieht aus der Masse letzteres durch heifses Wasser aus und kocht den Rückstand mehrere Stunden hindurch mit alkoholischem Kali am Rückflufskühler. Man verdampft nach der Reaction den Alkohol, löst in Wasser, filtrirt, sättigt das durch Salzsäure abgestumpfte Filtrat mit Kohlensäure und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus vielem Wasser unter Zusatz von Thierkohle mehrfach um. Das reine *Benzobrenzcatechin* scheidet sich mit $^1/_2$ Mol. Wasser verbunden aus, das bei 110° entweicht; es schmilzt bei 145° und löst sich leicht in Alkohol, in welcher Lösung es durch Eisenchlorid schmutziggrün, sowie danach durch kohlens. Ammon violett gefärbt wird. Freies Ammoniak sowie Alkalien nehmen den Körper mit tiefgelber Farbe auf; Säuren scheiden ihn aus diesen Auflösungen unverändert ab; ammoniakalisches Silbernitrat giebt mit demselben einen Silberspiegel; durch Erwärmen mit Benzoylchlorid geht er in *Benzobrenzcatechindibenzoyläther* $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}C_6H_3(OC_7H_5O)_2$ über, welcher letzterer in gewöhnlicher Weise zu reinigen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umzukrystallisiren ist. Dieses Benzobrenzcatechindibenzoat zeigt compacte grofse Krystalle vom Schmelzpunkt 95°, die in Wasser sich nicht lösen. — Das früher (1) Benzophtalanil benannte Product wird jetzt mit *Phtalylbenzoanilid* bezeichnet.

P. Golubeff (2) theilt Weiteres (3) über *Dinitrodesoxybenzoïn* (3) mit. Er erhielt den Körper als Gemenge dreier Modificationen auf die Weise, dafs Er 1 Thl. geschmolzenes Desoxybenzoïn allmählich in 5 Thl. durch Eiswasser gekühlte rauchende Salpetersäure von 1,51 spec. Gewicht eintrug, die entstandene Lösung in Eiswasser gofs und die abgeschiedene

(1) JB. f. 1880, 724. — (2) Chem. Centr. 1881, 357; Ber. 1881, 2067 (Ausz.). — (3) JB. f. 1878, 633.

harzige Masse nach dem Waschen mit (anfänglich kaltem, dann heiſsem) Wasser in Aether auflöste. Das aus letzterem sich wieder abscheidende krystallinische Product, welches die drei Modificationen einschlieſst, behandelt man zur Trennung derselben mit Alkohol. In diesem ist das *γ-Dinitrodesoxybenzoïn* am schwierigsten löslich und kann dieses daher am leichtesten rein erhalten werden. Dasselbe bildet gelbliche, bei 154 bis 155° schmelzende Nadeln, die sich in 53 Thln. heiſsem und 1497 Thln. kaltem 95 procentigem Alkohol lösen und wie die beiden Isomeren in Wasser unlöslich sind. Mit Zink und Salzsäure entsteht daraus eine *Base*, die gut krystallisirt, bei 280° schmilzt und in Wasser sich fast nicht auflöst. Gleiche Eigenschaften zeigt das *chlorwasserstoffs. Salz* der letzteren; das *Platinsalz* krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen. — *α-Dinitrodesoxybenzoïn* bildet sich bei der Nitrirung des Desoxybenzoïns in reichlichster Menge; seine Trennung von der *β*-Modification gelingt sehr schwer; es zeigt wie das *γ*-Derivat gelbliche Nadeln, schmilzt zwischen 112 und 114° und löst sich in 12 Thln. heiſsem sowie 565 Thln. kaltem Alkohol der angegebenen Stärke. Die hieraus durch Reduction entstehende Base ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwierig löslich. — *β-Dinitrodesoxybenzoïn* krystallisirt ebenfalls in gelblichen Nadeln; es besitzt den Schmelzpunkt zwischen 124 und 125° und ist in 24 Thln. siedendem sowie 780 Thln. kaltem Alkohol obiger Concentration zu lösen. Das entsprechende Amidoderivat schmilzt bei der gleichen Temperatur (280°) wie das *γ*-Derivat. — Von den mittelst Chromsäure (3 Thln.) in Eisessig erhaltenen Oxydationsproducten wurde bis jetzt nur dasjenige von *α-Dinitrodesoxybenzoïn* näher untersucht. Dasselbe liefert neben m- und p-Nitrobenzoësäure ein neues *isomeres Dinitrobenzyl* (1) $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$. Letzteres erscheint in dicken gelben Nadeln oder Plättchen, schmilzt bei 172° (2), löst sich in 119,4 Thln. heiſsem und 2389,8 Thln. kaltem Alkohol von 95 Proc., weder in Was-

(1) Dinitrodibenzyl, JB. f. 1865, 550. — (2) In den Ber. steht 205°.

ser noch Aether, dagegen ziemlich gut in heifsem Benzol sowie heifser Essigsäure.

Nach W. Mann (1) erhält man ein homologes Desoxybenzoïn, das *Methyldesoxybenzoïn,* analog der von Gräbe und Bungener (2) beschriebenen Reaction durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf *Toluol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Zur Darstellung der hierzu nöthigen *Phenylessigsäure* (3) empfiehlt Er 99 procentiges Cyankalium und zwar werden 60 g desselben, gelöst in 55 g Wasser, am Rückflufskühler nach dem Erwärmen allmählich mit einem Gemisch von 100 g Benzylchlorid und einer gleichen Menge Alkohol zusammengebracht. Man erhitzt danach das Ganze auf dem Sandbade drei Stunden hindurch, destillirt die obere alkoholische Flüssigkeit bis 236° ab und giefst das Destillat auf eine Lösung von 45 g Kalihydrat in 25 g Wasser. Hiermit wird von Neuem am Rückflufskühler auf dem Sandbade fünf bis sechs Stunden hindurch erhitzt, bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung. Die weitere Behandlung erfolgt sodann nach den üblichen Regeln. Das *Methyldesoxybenzoïn*, C_6H_5-CH_2-CO-$C_6H_4CH_3$, krystallisirt n feinen weifsen, bei 107,5° schmelzenden Blättchen, die über 360° unzersetzt sieden, in Alkohol und Aether leicht, sehr leicht n Benzol und Chloroform sich lösen und bei der Oxydation nittelst Salpetersäure in ein Gemenge von p-Toluylsäure und Terephtalsäure zerfallen. Hiernach ist die Verbindung als p-*Toluylbenzylketon* oder *p-Methyldesoxybenzoïn* anzusprechen; sie verwandelt sich mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 160 bis 170° in *p-Toluylbenzylmethan (p-Methyldibenzyl)*, C_6H_5-CH_2 -CH_2-$C_6H_4CH_3$, einen bei 27° schmelzenden, bei 286° (corr.) siedenden, wie das Methyldesoxybenzoïn sich gegen Lösungsmittel verhaltenden Körper. — Mit einer Lösung von Natrium in Alkohol geht letzteres neben einer Säure in *p-Toluylbenzylcarbinol*, C_6H_5-CH_2-CH(OH)-C_6H_4-CH_3, über; dieses schmilzt bei 66°, ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich,

(1) Ber. 1881, 1645; Arch. ph. nat. [3] 6, 475 (Ausz.). — (2) JB. f. 1879, 561. — (3) Alphatoluylsäure, JB. f. 1861, 421.

krystallisirt in Warzen und siedet oberhalb 360° ohne Zersetzung. Durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) verwandelt sich dieses Carbinol in *Methylstilben (p-Toluylphenyläthylen)*, C_6H_5-CH=CH-$C_6H_4CH_3$, perlmutterglänzende, bei 117° schmelzende Blättchen, die sich in Alkohol etwas schwierig, in Aether und Benzol leicht lösen. — Die oben erwähnte, neben dem Alkohol entstehende *Säure* erscheint in dünnen weifsen, bei 92,5° schmelzenden Nadeln, besitzt die Formel $C_{19}H_{20}O_2$, ist einbasisch und löst sich in Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht auf.

C. Liebermann (1) giebt, ausgehend von allgemeinen Betrachtungen, auf welche näher einzugehen indefs hier nicht der Ort ist, den *Alkyloxanthranolen* (2) folgende allgemeine Formel : C_6H_4=[-CR(OH)-, -CO-]=C_6H_4. — C. Liebermann und L. Landshoff (2) beschäftigten sich sodann mit allgemeinen *Darstellungsmethoden* der Alkyloxanthranole; Sie constatirten, dafs an Stelle der Jodalkylverbindungen die betreffenden Bromderivate ohne Nachtheil zu verwenden seien und empfehlen folgendes Verfahren für die Bereitung des *Amyloxanthranols.* Man kocht 120 g mit Alkohol befeuchtetes Anthrachinon mit 180 g Kalihydrat (Stangenkali), 250 g Zinkstaub, 5 Liter Wasser und 100 g Amylbromid am aufsteigenden Kühler ungefähr 12 Stunden hindurch, entfernt von der meistens stark roth gefärbten Mischung das überschüssige Amylbromid durch Kochen, schüttelt mit Luft zur Entfärbung, filtrirt ab und zieht den Niederschlag völlig mit möglichst wenig lauem Alkohol aus. Das im Rückstand verbleibende Anthrachinon kann zu einer neuen Verarbeitung dienen und fällt man durch vorsichtigen Wasserzusatz das in Lösung gegangene rohe Amyloxanthranol aus, welches aus einem anfangs öligen Zustand bald in den krystallinischen übergeht. Durch Auflösen in wenig Benzol und Versetzen der kalten Lösung mit Petroleumäther wird es umkrystallisirt. — Das *Aethyloxanthranol* kann in gleicher Weise

(1) Ber. 1881, 452. — (2) Aethyl- und Amyloxanthranol, JB. f. 1880, 741.

umkrystallisirt werden und verwendet man hierzu das drei- bis vierfache Volum an Petroleumäther. — *Methyloxanthranol*, C_6H_4=[-C(CH_3, OH)-, -CO-]=C_6H_4, bildet sich schwieriger, aber analog den besprochenen Oxanthranolderivaten. Für diese Verbindung mufs die Reactionsmasse mit heifsem Alkohol ausgezogen werden, wodurch gleichzeitig unverändertes Anthrachinon in Lösung geht, welches durch erneuertes Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge, bis noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht, entfernt werden kann. Der danach verbleibende Rückstand mufs aus Benzol umkrystallisirt werden. Das Methyloxanthranol schmilzt bei 187°, zeigt in Lösung schöne Fluorescenz und läfst sich mittelst Jodwasserstoff und rothem Phosphor unter Methylabspaltung zu *Anthracendihydrür* (1) reduciren, welches letztere auch durch Umwandlung in Dibromanthracen erkannt wurde. — Für die Darstellung der *Aethyl-* und *Amylanthracendihydrüre* (2) genügt eine Jodwasserstoffsäure von 1,27 spec. Gewicht; ersterer Körper siedet (entgegengesetzt der früheren Mittheilung) bei 320° (corr.) und besitzt das spec. Gewicht 1,049 bei 18°, letzterer dasjenige von 1,031 bei 18° und siedet er gegen 350° (corr.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzen sich beide unter Entstehung von Anthracen; Amylanthracendihydrür siedet unterhalb (?) 570 mm unzersetzt zwischen 291 und 292°. Eine Dampfdichtebestimmung gelang wegen der Zersetzlichkeit beider Verbindungen nicht; sie lassen sich fast quantitativ mittelst Chromsäure (concentrirte wässerige Lösung im Ueberschufs) derart zu den entsprechenden Alkyloxanthranolen oxydiren, dafs man die Chromsäurelösung zu ihrer Lösung in Eisessig (dem sechsfachen Volum) unter Abkühlen hinzugiebt. Nach vier bis sechs Stunden kann man sodann durch Wasser das betreffende Alkyloxanthranol abscheiden. Letzteres wird zur Reinigung nach dem Auswaschen in kaltem Benzol gelöst und durch Petroleumäther wieder ausgefällt. — *Aethyloxanthranolchlorid*, C_6H_4=[-C(C_2H_5, Cl)-, -CO-]=C_6H_4, entsteht durch einfaches Schütteln des Aethyloxanthranols

(1) JB. f. 1868, 394. — (2) JB. f. 1880, 742.

mit Phosphorpentachlorid. Die hierdurch verflüssigte Masse verdünnt man mit dem drei- bis vierfachen Volum Petroleumäther, gießt rasch durch ein Faltenfilter und läßt sie auskrystallisiren. Durch rasches Umkrystallisiren aus dem gleichen Mittel kann die Verbindung gereinigt werden. Sie schmilzt zwischen 88 und 89° und zeigt rhombische Formen. In analoger Weise bildet sich *Amyloxanthranolchlorid*, C_6H_4=[-C(C_5H_{11}, Cl)-, -CO-]=C_6H_4, welches ebenfalls rhombisch erscheint und bei 85° schmilzt. Kochendes Wasser sowie Alkohol zerlegt diese Chloride unter Abspaltung von Chlor. — Im Anschluß hieran erwähnen Dieselben, daß das aus den Alkyloxanthranolen mittelst concentrirter Schwefelsäure entstehende Product (1) nicht die Formel $C_{19}H_{16}O$, sondern $C_{19}H_{14}O$ besitze. Durch Chromsäure in Eisessig wird dasselbe neben einer nicht weiter untersuchten Substanz zu *Anthrachinoncarbonsäure* (2), durch rothen Phosphor in Eisessig in einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ verwandelt. — C. Liebermann und Walder (3) erhielten *Butyloxanthranol*, C_6H_4=[-C(C_4H_9, OH)-, -CO-]=C_6H_4, mittelst Butylbromid nach der im Uebrigen schon früher (4) für Aethyloxanthranol angegebenen Weise (unter Anwendung von Selterwasserflaschen). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen, aus Benzol-Petroleumäther in Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. — *Butylanthradihydrür*, C_6H_4=[-CH(C_4H_9)-, -CH_2-]=C_6H_4, analog den oben beschriebenen Aethyl- und Amylderivaten gewonnen, ist ein dickflüssiges klares Oel von starker Fluorescenz, welches über glühenden Bimsstein destillirt Anthracen giebt und mit Chromsäure in Eisessig (siehe oben) wieder in Butyloxanthranol übergeht. Das hieraus erhaltene *Butyloxanthranolchlorid*, C_6H_4=[-C(C_4H_9, Cl)-, -CO-]=C_6H_4, zeigt tafelförmige, bei 78° schmelzende Krystalle, die sich mit Salpetersäure roth färben und durch Kochen mit Wasser Butyloxanthranol zurückbilden.

(1) JB. f. 1880, 742. — (2) JB. f. 1875, 607. — (3) Ber. 1881, 462. — (4) JB. f. 1880, 741.

L. Claisen und A. Claparède (1) haben einige *Condensationsproducte* von *Benzaldehyd* mit *Aceton* und *Mesityloxyd* studirt. Wird in ein Gemenge von (2 Mol.) Benzaldehyd und (1 Mol.) Aceton Salzsäuregas geleitet, so scheiden sich aus der dickflüssig werdenden Masse allmählich rothgefärbte Krystalle ab. Diese werden durch Zusatz von Wasser vermehrt und erscheinen nach dem Waschen mit Alkohol und Aether sowie Umkrystallisiren aus letzterem farblos oder schwach gelblich. Sie besitzen die Formel $C_{17}H_{14}O$, sind als *Dibenzylidenaceton*, $CO=(-CH=CH-C_6H_5)_2$, anzusprechen und zeigen im Uebrigen monokline Tafeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, die in Chloroform leicht, in Aether schwer, noch schwieriger in Alkohol löslich sind und nicht unzersetzt destilliren. Nach Messungen von Bodewig (2) bilden sie meist Zwillinge nach $\infty P \infty$, tafelförmig nach derselben Ebene. a : b : c = 4,886 : 1 : 1,378; β = 78°43′. Mit rauchender Salzsäure färbt sich die Verbindung zinnoberroth; eine Eigenschaft, die wahrscheinlich auf der Bildung einer unbeständigen *Chlorwasserstoff*verbindung beruht, da die Färbung durch Wasser verschwindet. — *Mesityloxyd* (3) condensirt sich durch eine analoge Behandlung mit Benzaldehyd zu gleichen Molekülen. Auch hierbei beobachtet man eine dunkelrothe Färbung des Gemisches, indefs keine Krystallabscheidung. Zur Reinigung mufs das gewonnene Liquidum unter vermindertem Druck destillirt werden; man erhält sodann bei 14 mm B. ein zwischen 178 und 179° siedendes hellgelbes Oel von angenehmem, an Erdbeeren erinnerndem Geruch und der Formel $C_{13}H_{14}O$ (*Benzyliden-Mesityloxyd* oder *Benzyliden-Isopropyliden-Aceton*). — *Phoron* (4) liefert kein Condensationsproduct mit Benzaldehyd; woraus Claisen mit Vorbehalt den Schlufs zieht, die von Ihm (5) aufgestellte *Constitutionsformel* des Phorons, $(CH_3)_2=C=CH-CO-CH=C(CH_3)_2$, entspreche dieser Thatsache besser als die von Kekulé (6) vorgeschlagene

(1) Ber. 1881, 349. — (2) Daselbst, 2461. — (3) JB. f. 1875, 491. — (4) JB. f. 1874, 530. — (5) In der JB. f. 1876, 499 angeführten Abhandlung. — (6) In der JB. f. 1867, 702 angeführten Abhandlung.

Formel $(CH_3)_2=C=CH-C(CH_3)=CH \cdot CO-CH_3$; da durch das Verhalten des Acetons (Bildung eines Dibenzylidenderivats) gegenüber dem Mesityloxyd (Bildung eines Monobenzylidenderivats) es scheint, als wären nur in solche Methylgruppen, die in directer Bindung mit dem Radical CO stehen, ein Eintritt von Benzylidenresten möglich.

Nach einer weiteren Mittheilung Derselben (1) erhält man das oben beschriebene *Dibenzylidenaceton* leichter auf die Weise, daſs man zu einem mit einer Kältemischung stark gekühlten Gemenge von 20 Thl. Benzaldehyd, 6 Thl. Aceton und 40 Thl. Eisessig 30 Thl. conc. Schwefelsäure tropfen und das Ganze sodann 6 bis 8 Stunden hindurch in Eiswasser stehen läſst. Die nach dem Eingieſsen der Masse in letzteres erhaltene rothbraune Substanz wäscht man mit Natronlauge und krystallisirt sie aus heiſsem Aether um, wonach sie reines Dibenzylidenaceton darstellt. Dasselbe läſst sich mittelst Brom in Chloroformlösung in *Dibenzylidenacetontetrabromid* $C_{17}H_{14}O . Br_4$ überführen, weiſse, bei 206 bis 208° schmelzende, in Chloroform und Alkohol schwer lösliche Nädelchen. — *Monobenzylidenaceton*, $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$ (2), stellt man zweckmäſsig nach folgender Vorschrift dar. Man erhitzt ein Gemisch von Aceton (1 Mol.), Benzaldehyd (1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (2 Mol.) unter Hinzufügung von etwas Chlorzink 8 bis 10 Stunden hindurch innerhalb eines Dampfbades im Rohr, wäscht das Product mit Wasser, destillirt bis 200° ab und fractionirt das zurückbleibende dickliche Oel im Vacuum. Der neue Körper siedet unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung zwischen 260 und 262° und zeigt im Uebrigen stark glänzende dicke farblose, bei 41 bis 42° schmelzende Tafeln, die in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Petroleumäther weniger löslich sind. In conc. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit orangerother, durch Zusatz von Wasser wieder verschwindender Farbe. Versetzt man sie zunächst mit Benzaldehyd und fügt dann die Schwefelsäure hinzu, so entsteht das beschriebene *Dibenzylidenaceton*. Das

(1) Ber. 1881, 2460. — (2) Acetocinnamon, JB. f. 1873, 491.

Dibromid $C_{10}H_{10}O . Br_2$ bildet sich aus ihr mittelst Brom in Chloroformlösung; dasselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen kurzen, zwischen 124 und 125° schmelzenden Nadeln, die in Chloroform leicht löslich sind. Ein gleiches Product erhält man auch auf demselben Wege aus Acetocinnamon (1). — Aehnlich wie mit Aceton reagirt *Benzaldehyd* mit *Acetophenon* und zwar entsteht *Benzylidenacetophenon* C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 (*Zimmtsäurephenylketon*) nach folgender Methode. Ein im Verhältnifs der Molekulargewichte bereitetes Gemisch von Acetophenol und Benzaldehyd wird unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas gesättigt, einige Tage unter Verschlufs hingestellt, die jetzt krystallinisch gewordene Masse (ein *Salzsäureadditionsproduct*) einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch die Salzsäure entweicht, etwas Oel von der wieder erstarrten Masse abgesaugt und die bräunliche Substanz aus Petroleumäther umkrystallisirt. Man erhält sodann gelbliche Kystalle, durchsichtige Prismen oder dicke, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 57 bis 58° und dem Siedepunkt 345 bis 348°. Nach Mittheilungen von Lehmann gehören sie dem rhombischen System an und zeigen meist Combinationen der basischen Fläche und des Makropinakoïds mit einem Prisma, dessen stumpfer Winkel 94°53½′ beträgt. Der Körper löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger in kaltem Alkohol, schwierig in Petroleumäther. Das daraus gewonnene *Dibromid* $C_{15}H_{12}O . Br_2$ (durch Brom in Chloroform) zeigt farblose kurze, ohne Zersetzung bei 156 bis 157° schmelzende Prismen, die in heifsem Alkohol leicht löslich sind. Die oben erwähnte *Salzsäureverbindung* des *Benzylidenacetophenons* C_6H_5-CHCl-CH_2-CO-C_6H_5 oder C_6H_5-CH_2-CHCl-CO-C_6H_5 läfst sich aus siedendem Alkohol oder besser Aether umkrystallisiren und erscheint sodann in weifsen Blättchen des rhombischen Systems, deren ebene Winkel 106°15′ resp. 73°45′ betragen und die beim raschen Erhitzen unter Salzsäureverlust bei 119 bis 120° schmelzen. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht das Ben-

(1) JB. f. 1873, 491.

zylidenacetophenon neben Benzoësäure und einem Harz in *Benzoylameisensäure* (1) über; durch Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure im Rohr auf 180 bis 200° wird es in seine näheren Bestandtheile: Benzaldehyd und Acetophenon zurückverwandelt; mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei der gleichen Temperatur bildet sich daraus *Dibenzylmethan* (2). — Andere Aldehyde, wie *Acetaldehyd, Chloral* und *Salicylaldehyd* wirken auf Aceton nicht in glatter Weise beziehungsweise gar nicht (Chloral) ein, dagegen gelang es Claisen in Gemeinschaft mit Ponder (3), aus *Furfurol*, zwar nicht mittelst Salzsäure, aber mittelst Natronlauge durch *Aceton* ein Condensationsproduct zu erzielen. Dieses, welches auch von J. G. Schmidt (4) beobachtet wurde, bereiteten Sie im Allgemeinen nach Vorschrift des Letzteren, nur mit dem Unterschiede, daſs Sie das Rohproduct mit Aether extrahirten und den ätherischen Rückstand im Vacuum fractionirten. Im Gegensatz zu Schmidt, dessen Angaben für die in Rede stehende Verbindung sonst zutreffen (siehe unten), fanden Sie die Zusammensetzung derselben entsprechend der Formel $C_8H_8O_2$, wonach sie *Monofurfurilidenaceton*, $C_4H_3O\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3$, vorstellt. Nach Ihnen schmilzt sie zwischen 39 und 40° und destillirt bei 33 bis 34 mm Druck zwischen 135 und 137°. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht, in Petroleumäther schwieriger löslich. In Acetylchlorid sowie Benzoylchlorid löst sich dieses Keton anfangs mit röthlicher, später smaragdgrün werdender Farbe, die durch Wasserzusatz verschwindet; in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs gelbbräunlicher, später nach Erwärmen dunkel weinrother Farbe. Gleichfalls im Gegensatz zu Schmidt (4) beobachteten Claisen und Ponder durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd keineswegs das Auftreten einer Substanz der Formel $C_{41}H_{34}O_3$, sondern neben dem oben beschriebenen *Dibenzylidenaceton* das gleichfalls abgehandelte *Monobenzylidenaceton*. Letzteres entsteht fast ausschlieſslich, wenn man die Reaction bei

(1) JB. f. 1877, 540. — (2) JB. f. 1874, 534. — (3) Ber. 1881, 2467. — (4) Vgl. die folgende Abhandlung.

gewöhnlicher Temperatur (während zwei bis drei Tagen) sich vollziehen läfst. Dieses Monoderivat kann man in das Dibenzylidenaceton derart leicht verwandeln, dafs man es zu 7 Thln. in einem Gemisch von 150 Thln. Alkohol und 200 Thln. Wasser auflöst, 5 Thl. Benzaldehyd hinzufügt, sowie 20 Thl. 10procentiger Natronlauge. Die trübe werdende Flüssigkeit erstarrt sodann nach einigen Stunden zu einem Krystallbrei des Dibenzylidenacetons.

Auch J. G. Schmidt (1) hat sich mit der Einwirkung von *Aceton* auf *Furfurol* und *Benzaldehyd* befafst (vgl. die vorhergehende Mittheilung). Er erhielt durch Hinzubringen von 10 Thln. Furfurol, 500 Thln. Wasser, 15 Thln. Aceton und sodann 10 bis 15 ccm (2) 10procentiger Natronlauge zur aufgelösten Masse einen bei 37,5° schmelzenden Körper, der unter gewöhnlichem Druck bei 229° mit erheblicher Zersetzung destillirte und der Formel $C_{21}H_{20}O_6$ entsprach. Seine Abscheidung bewirkte Er nach dem Erwärmen des Reactionsproducts auf dem Wasserbade durch Destillation mit einer nicht flüchtigen Säure und Ausziehen des Destillats mit Aether. — Aceton (20 Thl.) und *Benzaldehyd* (10 Thl. in 900 Thl. Wasser gelöst), mittelst Natronlauge (10 Thl. 10procentiger) in Reaction gebracht, geben nach Demselben eine Abscheidung der Formel $C_{41}H_{34}O_3$, schwach gelb gefärbte Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 110°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe lösen sollen. (Vgl. die vorhergehende Mittheilung.)

Campher und Verwandtes.

M. Ballo (3) hält gegenüber Kachler (4) Seine (5) Behauptung, dafs bei der Oxydation des *Camphers* mittelst Chrom-

(1) Ber. 1881, 1459. — (2) ccm auf Theile ? *F.* — (3) Ber. 1881, 332. — (4) JB. f. 1880, 878. — (5) JB. f. 1879, 565.

säuregemisch *Adipinsäure* entstehe, aufrecht. — Ersterer (1) fand auch, dafs Campher mit *Alkohol* von 36 bis 65 Procent eine flüssige unbeständige Verbindung bilde.

W. Alexejeff (2) constatirte nach Wiederholung der Arbeit des verstorbenen Wreden (3), dafs dessen sogenannter *flüssiger Campher* kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von unverändertem Campher und *Cymol* sei. Auch zeigten die hinterlassenen Präparate des Letzteren bei der Analyse Resultate, welche mit dieser Thatsache übereinstimmten.

C. Bodewig (4) mafs den *Monobromcampher* (5) krystallographisch. Krystallsystem monosymmetrisch; a : b : c = 0,97246 : 1 : 1,2096; β = 86°11′. Beobachtete Formen : $\infty P \infty$ (100), $+ P\infty$ ($\bar{1}01$), 0P (001), ∞P (110); Winkel : (100) : ($1\bar{1}0$) = 44°8′, (100) : ($10\bar{1}$) = 40°13′, (100) : (001) = 86°11′. Die Krystalle besitzen keine Spaltbarkeit, sind farblos, stark nach der Axe b verlängert, nur an einer Seite entwickelt und 3 bis 4 cm lang. Die (positive) Mittellinie ist von der normalen auf 0P circa 5° nach vorn geneigt. Die Axenwinkel (an einer natürlichen Platte in Oel gemessen) betragen : für Li (Roth) $2H_a$ = 75°58′; für Na (Gelb) $2H_a$ = 77°18′, Dispersion $\beta > \rho$. — *Borneol* gehört nach Demselben dem regulären System an.

R. Schiff (6) liefs auf eine wässerige Lösung von *Nitrocampherkalium* (7) eine einem Mol. entsprechende Gewichtsmenge Brom reagiren und erhielt dadurch ein gelbes Präcipitat, das in Alkalien und Säuren unlöslich war, aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirte und bei 94 bis 95° schmolz. Die Zusammensetzung desselben entsprach der Formel $C_{30}H_{43}N_3Br_2O_{14}$ und ist es demzufolge vielleicht nach folgender Gleichung entstanden : $2\,C_{10}H_{14}(NO_2)OBr + C_{10}H_{15}(NO_2)O + 5\,O = C_{30}H_{43}N_3Br_2O_{14}$. Dieses Product wird durch Natrium in einer Lösung von Toluol neben Nitrocampher, welcher sich als Natriumverbindung ausscheidet, in *Monobromnitrocampher* (8)

(1) Ber. 1881, 334. — (2) Bull. soc. chim. [2] **35**, 107 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 640. — (4) Zeitschr. Kryst. **5**, 571. — (5) JB. f. 1880, 726. — (6) Gazz. chim. ital. **11**, 21. — (7) Nitrocampher, JB. f. 1880, 726. — (8) Daselbst.

erwandelt, der aus der Lösung durch Entfernen des Toluols nittelst Destillation im Dampfstrom und Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu gewinnen ist. Wässerige, selbst kochende Kalilauge ist auf den Körper $C_{30}H_{43}N_{3}Br_{2}O_{11}$ ohne Einwirkung; durch lkoholisches Kali bildet sich aus ihm *Mononitrocampher* (1) zuück. — Läfst man auf letzteren, wie oben im Zustand einer vässerigen Lösung seiner Kaliumverbindung, *Chlor* reagiren, so rhält man analog der Einwirkung von Brom kein einfaches Chlorsubstitutionsproduct, sondern einen weifsen Niederschlag, ler nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol der Formel $C_{30}H_{43}N_{3}Cl_{2}O_{11}$ gemäfs zusammengesetzt sich zeigte. Er ist wie las Bromproduct in Säuren und Alkalien unlöslich, besitzt im Uebrigen einen terpentinartigen Geruch, schmilzt bei 110° md ist offenbar folgender Gleichung gemäfs entstanden: $2\,C_{10}H_{14}(NO_{2})ClO + C_{10}H_{15}(NO_{2})O + 2\,O = C_{30}H_{43}N_{3}Cl_{2}O_{11}$.

Derselbe (2) bereitete aus dem von Ihm (3) beschriebenen *Camphimid,* dem Er die Constitution $C_{8}H_{14}{=}({-}C{=}C{-}){=}NH$ giebt, lurch Zusatz von eiskalter Kaliumnitritlösung zu seiner Auflösung in 90 bis 100 Thl. Eiswasser einen gelben Körper der Formel $C_{10}H_{14}N_{2}O$, welcher durch Essigsäure aus dem Reactionsproduct abgeschieden und sodann aus Aether umkrystallisirt werden kann, wonach er grofse gelbe, zwischen 73 und 74° schmelzende Tafeln vorstellt. Diese Verbindung ist ein *Diazoproduct* der *Constitution* $C_{8}H_{14}{=}[{-}(C{-}O){=}C{-}N{=}]{\equiv}N$; sie giebt mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt Amidocampher (4), verliert lurch Erhitzen im Oelbade auf 140° sämmtlichen Stickstoff inter lebhaftem Aufbrausen und geht dabei in ein campherähnliches Product, *Dehydrocampher*, der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ über. Letzterer ist weifs und krystallinisch, schmilzt bei 160°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich abgesehen von Wasser leicht in Lösungsmitteln. Mit Phosphorpentachlorid

(1) Nitrocampher, JB. f. 1880, 726. — (2) Ber. 1881, 1375; Gazz. chim. ital. **11**, 171; hier in Gemeinschaft mit P. Maissen veröffentlicht. — (3) JB. f. 1880, 727. — (4) Daselbst.

giebt er ein Chlorderivat; mit nascirendem Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen verändert er sich nicht.

Derselbe (1) machte einige Bemerkungen über *Mono-* und *Dibromcampher* (2), woraus hervorzuheben ist, dafs aus letzterem durch alkoholisches Kali anfangs das Monobromderivat und sodann erst Campher selbst entsteht. Dem *Monobromcampher* giebt Er aus diesen und anderen Rücksichten die Constitutionsformel C_8H_{14}=[-C(OBr)=CH-]; dieser geht mit Phosphorpentachlorid selbst bei 100° keine Reaction ein, während *Mononitrocampher* (siehe oben) C_8H_{14}=[-C(OH)=C(NO_2)-], damit sogleich unter heftiger Salzsäureentbindung sich zersetzt. Nach Schiff schmilzt ferner der Dibromcampher nicht, den älteren Angaben gemäfs, bei 114,5°, sondern bei 57°.

P. Cazeneuve (3) beschreibt eine Verbindung von *Campher* mit *Aldehyd*, welche sich bildet, wenn eine wässerige Lösung des letzteren mit ersterem geschüttelt wird. Sie schwimmt als Oel auf der Reactionsflüssigkeit, dissociirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird auch durch reines Wasser in ihre Componenten zerlegt; in Folge dessen sie im reinen Zustande nicht dargestellt werden kann. *Aceton* scheint eine ähnliche Molekülverbindung mit Campher nicht zu bilden.

H. Schrötter (4) berichtete über die Oxydationsproducte von *Essigsäure-Borneoläther* (5). Zur Darstellung des letzteren bediente Er sich des Acetylchlorids, indem Er dieses auf Borneol tropfen liefs und später auf dem Wasserbade erwärmte. Als Nebenproduct entsteht hierbei *Camphen* (6), dessen Schmelzpunkt Er zu 51 bis 52° fand. Die Oxydation des Aethers geschah mittelst der berechneten Menge Chromsäure (4 Mol.), welche, wie auch jener, in je der vierfachen Menge Eisessig aufgelöst war und welche langsam auf die im Oelbade befindliche Lösung des ersteren tropfte; die Einwirkungstemperatur war 120 bis 140°. Das rohe Oxydationsproduct bestand aus einem, mit Aether

(1) Ber. 1881, 1377; Gazz. chim. ital. **11**, 178. — (2) JB. f. 1875, 495. — (3) Bull. soc. chim. [2] **36**, 650. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 651. — (5) JB. f. 1868, 497; f. 1880, 453. — (6) JB. f. 1878, 637.

.uszuziehenden Oel, das neben Campher und unverändertem Essigsäure-Borneoläther einen zwischen 260 und 275° siedenden Körper einschlofs, der nach dem Destilliren erstarrte und solann bei 60° schmolz. Derselbe *(Oxyisocampher)* besitzt die Formel $C_{12}H_{18}O_3$ und im reinen Zustande den Siedepunkt bei 273,5° (corr.) sowie den Schmelzpunkt bei 69°. Die Dampflichte ergab die Zahl 6,88, statt der berechneten 7,2. Kocht nan ihn mit concentrirter wässeriger Kalilauge am Rückflufskühler, so spaltet er Acetyl ab und geht in die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ über. Letztere verhält sich gegen Natriumamalgam ndifferent; mit Phosphorpentachlorid bildet sie bei gewöhnlicher Temperatur ein *Dichlorid* der Formel $C_{10}H_{14}Cl_2$, welches indefs als unreine, dunkel gefärbte, dickflüssige Masse der Analyse unterworfen wurde; durch Salpetersäure wird sie zu *Oxycamphersäureanhydrid* (1) oxydirt.

M. Moriya (2) veröffentlichte eine Untersuchung über das *Menthol* (den *Pfefferminzcampher*) (3). Ein aus Japan stammendes Präparat enthielt Magnesiumsulfat. Nach dem Umkrystallisiren aus Pfefferminzöl schmolz es bei 37,2°, erstarrte wieder bei 35°, während ein anderes den Schmelzpunkt 39° zeigte. Das spec. Gewicht des Körpers fand Er gleich 0,890 bei 15° (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur), den Siedepunkt zwischen 210 und 212°; das Drehungsvermögen in 8- bis 10procentiger Lösung bei 15° zu $(\alpha)j = -59{,}3°$. Mit Chromsäuremischung bei 120° im Rohr oder Chromsäure in Eisessig geht das Menthol in ein *Oel* der Formel $C_{10}H_{18}O$ über, welches das spec. Gewicht 0,9032 bei 15° zeigt und mit Ausnahme von Wasser sich in den gebräuchlichen Mitteln löslich erweist. Es ist optisch inactiv, besitzt einen angenehmen Geruch und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Rauchende Salpetersäure (5 Thl.) verwandelt Menthol beim Erwärmen in einen explosiven Körper, wahrscheinlich der Formel $C_{10}H_{19}NO_3$, ein gelbgrünes Oel vom spec. Gewicht 1,061 bei 15° (bezogen auf Wasser der gleichen Tem-

(1) JB. f. 1871, 641. — (2) Chem. Soc. J. **29**, 77. — (3) JB. f. 1872, 816; f. 1876, 504 (Menthacampher).

peratur); dasselbe wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in eine *Base* $C_{10}H_{19}NH_2$ umgeformt, eine ölige, zwischen 185 und 190° siedende Flüssigkeit, die inactiv ist und am Lichte sich hellroth färbt. Erhitzt man indeſs das Menthol mit dem 20fachen Gewicht der Salpetersäure längere Zeit hindurch, so erhält man eine weiſse krystallinische Säure, $(C_5H_8O_4)_2 . H_2O$, die in Wasser sowie Alkohol leicht löslich ist, einen schwachen Geruch besitzt und bei 96,5° schmilzt. Das in Wasser unlösliche *Baryumsalz* derselben, $(C_5H_6BaO_4)_2 . H_2O$, ist weiſs, sowie das *Silbersalz*, $(C_5H_6Ag_2O_4)_2$, es ist. Die Eigenschaften dieses letzteren scheinen anzuzeigen, daſs diese Säure mit der normalen *Pyroweinsäure* (1), mit welcher sie sonst den Schmelzpunkt (97,5°) fast gemein hat, nicht identisch ist. — Menthol in Eisessiglösung wird durch Brom in ein *Monobromderivat*, $C_{10}H_{19}Br$, übergeführt, eine flüssige gelbe, in Wasser unlösliche Verbindung, welche beim Erhitzen sich zerlegt. Wirkt Phosphorsäureanhydrid auf Menthol, so entsteht *Menthen* (2), das zwischen 162 und 167° siedete und das spec. Gewicht 0,814 bei 15° besaſs. Aus diesem Kohlenwasserstoff erhält man die oben erwähnte Säure $(C_5H_8O_4)_2 . H_2O$ durch Behandeln mit Salpetersäure in der bezeichneten Weise. — Derselbe fand, daſs das von Menthol möglichst durch Auskrystallisiren befreite *Pfefferminzöl* ein Gemisch von Menthen und Menthol sei.

Chinone.

G. Schultz (3) veröffentlichte ausführlicher die von Ihm und Levy (4) durchgeführte Untersuchung über *Chlorderivate* des *Chinons*. — Das *Monochlorhydrochinon* schmilzt nach der neuen Mittheilung bei 106° und siedet fast unzersetzt bei 263° und ist auſser in den gebräuchlichen Mitteln auch in heiſsem

(1) JB. f. 1876, 547 f. — (2) JB. f. 1876, 505. — (3) Ann. Chem. **210**, 133. — (4) JB. f. 1880, 729 f.

Chloroform leicht löslich; seine Krystallform ist nach Fock die monokline. a : b : c = 2,7675 : 1 : 2,3092; β = 62°3′. Beobachtete Formen 0P(001), ∞P∞(100); —P(111); Winkel : (001) : (100) = 62°3′, (001) : (111) = 57°20′, (111) : (1$\bar{1}$1) = 104°42′; die Spaltbarkeit ist nach der Basis vollkommen. — *Diacetylmonochlorhydrochinon* krystallisirt nach Schwebel triklin und besitzt die Formen : ($\bar{1}$00), (1$\bar{1}$0) und (10$\bar{1}$), sowie die Winkel : ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 84°15′, ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 88°, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$10) = 69°15′. — Ein Jodchinon darzustellen gelang weder mittelst Jodwasserstoffsäure, noch Jod und Jodsäure, noch auch Jod und Quecksilberoxyd, auch Cyan- oder Fluorwasserstoff wirken nicht auf *Chinon* in der gewünschten Weise. Das *Monochlorchinon* ist nach Grünling rhombisch. a : b : c = 0,4699 : 1 : 1,7064; es zeigt dickprismatische, theils nach (011), theils nach (101) ausgebildete Krystalle, Combinationen von (011) $\breve{P}$∞, (101)$\bar{P}$∞, (001)0P und (010)∞$\breve{P}$∞. Beobachtete Winkel : (011) : (01$\bar{1}$) = 59°36′; (101) : (10$\bar{1}$) = 30°48′; die optische Axenebene ist (100)∞$\bar{P}$∞; der wahre Axenwinkel beträgt etwa 50° nach dem Austritt auf (011); eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. — *Diacetyl-α-dichlorhydrochinon*, $C_6Cl_2H_2(O\text{-}CO\text{-}CH_3)_2$, wird durch mehrstündiges Kochen von Dichlorhydrochinon mit Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt glänzende weifse, bei 141° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln vom monosymmetrischen System. a : b : c = 2,8808 : 1 : 1,1304; β = 72°40′. Beobachtete Formen : ∞P∞(100), ∞P(110), 0P(001), +P∞($\bar{1}$01). Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 140°2′, (001) : (100) = 72°40′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 84°21′; eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. — *Dibenzoyl-α-dichlorhydrochinon*, $C_6H_2Cl_2(O\text{-}CO\text{-}C_6H_5)_2$, wird mittelst Benzoylchlorid durch Kochen am aufsteigenden Kühler gewonnen; das Rohproduct reinigt man zunächst aus heifsem Alkohol und krystallisirt es danach aus Schwefelkohlenstoff um. Der reine Körper bildet wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 185°. — *α-Dichlorchinon*, welchem Schultz die Formel $C_6H_2\equiv[(\text{-}O_{[1]}\text{-}O_{[4]}\text{-})Cl_{[2]}Cl_{[5]}]$ giebt, krystal-

lisirt monoklin. a : b : c = 1,1489 : 1 : 2,2104; β = 56°26'; Flächen ∞P(110) und P∞(011). Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 87°30', (011) : (01$\bar{1}$) = 57°, ($\bar{1}$10) : (011) = 65°21'; Spaltbarkeit vollkommen nach ($\bar{1}$01). *Tetrachlorchinon* ist gleichfalls monoklin. a : b : c = 1,5179 : 1 : 3,0016. Beobachtete Formen 0P(001), +P∞($\bar{1}$01), + 2P∞(201), ∞P(110), + 1/2P($\bar{1}$12). Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 111°8', (110) : (001) = 81°, (001) : ($\bar{1}$01) = 76°36'. — Das *Tetrachlorhydrochinon*, welches aus Chloranil mittelst Zinnchlorür oder auch durch längeres Kochen mit Salzsäure sowie Bromwasserstoffsäure zu bereiten ist, schiefst aus Benzol in feinen glänzenden säulenförmigen monoklinen Krystallen an. a : b : c = 3,0090 : 1 : 2,5840; β = 76°34'; Formen : 0P(001), ∞P∞(100), — P(111), + P($\bar{1}$11). Winkel : (001) : (100) = 76°34', (001) : (111) = 65°38', (111) : (1$\bar{1}$1) = 119°38'. — Levy und Schultz (1) haben auch *Chlorbromderivate* des *Chinons* dargestellt. — *Monochlormonobromchinon*, $C_6H_2ClBrO_2$, entsteht aus *Monochlormonobromhydrochinon* (farblose, glänzende Nadeln) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure; letzteres erhält man beim Erwärmen von Monochlorchinon mit concentrirter Bromwasserstoffsäure am Rückflufskühler. Das Monochlormonobromchinon ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt in gelben Spiefsen. — *Trichlorbromhydrochinon*, $C_6Cl_3Br(OH)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Trichlorchinon als weifser, aus verdünntem Alkohol umzukrystallisirender Niederschlag; es schmilzt bei 229°, ist in Wasser unlöslich und erscheint monoklin sowie isomorph mit Tetrachlorhydrochinon. a : b : c = 2,9152 : 1 : 2,6709; β = 77°40'; meist nach der b-Axe verlängerte Säulen sowie tafelförmig nach der Basis. Beobachtete Formen : 0P(001), —P(111), ∞P∞(100). Winkel : (001) : (100) = 77°40', (001) : (111) = 66°34', (111) : (1$\bar{1}$1) = 120°26'; Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen. Aus dieser Verbindung erhält man *Trichlorbromchinon*, $C_6Cl_3BrO_2$, wenn man sie

(1) Ann. Chem. **210**, 160.

mit concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme oxydirt; letzteres krystallisirt aus Benzol in säulenförmigen gelben Krystallen, die bei 160° sublimiren und erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen. Dieselben sind monoklin und isomorph mit Tetrachlorchinon, a : b : c = 1,4785 : 1 : 2,9547; β = 74°41′. Beobachtete Formen : 0 P (001), ∞ P (110), + P∞ ($\bar{1}$01), + 2 P ∞ ($\bar{2}$01). Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 109°46′, (001) : (110) = 80°56′, (001) : ($\bar{1}$01) = 77°8′; Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen. Bei der Behandlung dieses Trichlorbromchinons mit verdünnter Kalilauge entsteht *Monochlormonobromanilsäure* (1).

E. Sarauw (2) beschrieb die von Ihm (3) erhaltenen *Bromderivate* des *Chinons* genauer. Das *Monobromchinon* $C_6H_3BrO_2$ entsteht durch Hinzufügung von Eisenchloridlösung zu einer wässerigen Lösung von Monobromhydrochinon (4); es kann mittelst Schwefelkohlenstoff ausgezogen und aus Petroleumäther umkrystallisirt werden, wonach es gelbe, büschelförmig gruppirte Nädelchen vom Schmelzpunkt 55 bis 56° darstellt, die in heifsem Wasser und in übrigen Mitteln leicht löslich sind sowie beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Alkalische Laugen greifen den Körper an unter theilweiser Substitution des Broms durch Hydroxyl. — Ein von dem bekannten (5) verschiedenes *Dibromhydrochinon*, wahrscheinlich der Constitution $C_6H_3Br(OH)OBr$ bildet sich als Nebenproduct bei der erwähnten Einwirkung von Brom auf Chinon in Eisessig; es scheidet sich zunächst aus dem Reactionsproduct durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser als weifslichgelber krystallinischer Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther schwefelgelbe, rhomboïdische, langgestreckte Tafeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87° zeigt. Reichlicher und ausschliefslich entsteht dieses Dibromhydrochinon mittelst Brom (1 Mol.) in Chloroformlösung aus dem gleichfalls in Chloroform gelösten Chinon; es ist in allen gebräuchlichen Medien löslich; längeres Erhitzen indefs mit Alkohol und Eisessig ruft eine

(1) JB. f. 1879, 431. — (2) Ann. Chem. 209, 93 bis 131. — (3) JB. 1880, 733. — (4) JB. f. 1879, 584. — (5) Daselbst, 585.

Umwandlung in Monobromchinon, mit Wasser noch eine tiefer eingreifende Zersetzung hervor. — Das bereits erwähnte *Dibromchinon* erscheint aus Alkohol in gelben, bei 188⁰ schmelzenden Nadeln, die von den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, aufgenommen werden; kochende Natronlauge (1 zu 3) führt dasselbe in *Bromanilsäure* (1) neben Dibromhydrochinon über. — Das bereits von Stenhouse (2) beobachtete *Tribromhydrochinon* $C_6HBr_3(OH)_2$ stellte Sarauw aus Hydrochinon in Eisessiglösung dar, in welcher es neben *Tetrabromhydrochinon* sich bildet; letzteres krystallisirt nach 8 bis 10 Tagen aus, während ersteres aus der Mutterlauge sich durch Wasser abscheidet. Man kann es aus Chloroform umkrystallisiren und stellt es sodann seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 135⁰ vor. Betreffs der Löslichkeit verhält es sich analog dem neuen Dibromhydrochinon. Aufser auf beschriebene Weise läfst sich das Tribromhydrochinon auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dibromchinon (neben bedeutenden Mengen von Tetrabromhydrochinon) sowie von Brom (2 Mol.) auf Chinon in Eisessig erhalten. Dasselbe wird durch Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung leicht in *Tribromchinon* $C_6HBr_3O_2$ (3) umgewandelt. Der entstehende Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in goldgelben glänzenden Blättchen, die bei 147⁰ schmelzen und mit Ausnahme von Wasser sich in Lösungsmitteln leicht lösen; mit Natronlauge beim Kochen lassen sie sich in Tribromhydrochinon wieder überführen. Das oben erwähnte *Tetrabromhydrochinon* (4) schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 244⁰; es entsteht fast quantitativ durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Bromanil in Eisessig beim Kochen und läfst es sich auch aus Hydrochinon mittelst Brom (3 oder 4 Mol.) bereiten. — *Bromanil* (3) kann man nach Sarauw durch Brom sowohl aus Hydrochinon als Chinon (in Eisessig) gewinnen; letztere Operation geschieht zweckmäfsig auf dem Wasserbade; es entsteht dabei zu gleicher

(1) JB. f. 1870, 526. — (2) In der JB. f. 1870, 524 angeführten Arbeit. — (3) JB. f. 1869, 444. — (4) Daselbst (Bromhydranil).

Zeit etwas Tetrabromhydrochinon. — Erwärmt man *Chinon* mit Essigsäureanhydrid (2 Thln.) bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbade, so entsteht *Diacetylhydrochinon*, $C_6H_4(OC_2H_3O)_2$, welches mit Aether auszuziehen und durch Sublimation zu reinigen ist. Es schmilzt bei 121° und löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol und heifsem Wasser; durch Erhitzen auf 226° im Rohr spaltet es sich in seine Componenten. — Zu vorstehender Abhandlung macht R. Benedikt (1) eine Bemerkung.

Th. Zincke (2) theilt weitere (3) von Ihm in Gemeinschaft mit anderen Forschern unternommene Versuche mit, betreffend die Einwirkung von *Chinonen* auf *Amine*. — Wülfing stellte aus *Thymochinon* mit Methylamin zwei Verbindungen der Formel einerseits $C_{10}H_{12}O_2N(CH_3)$ und andererseits $C_{10}H_{12}O_2(NCH_3)_2$ dar. Beide Verbindungen entstehen gleichzeitig durch Einwirkung der Componenten in alkalischer Lösung; bei gewöhnlicher Temperatur sowie gröfserer Concentration der Flüssigkeit scheint hauptsächlich die Dimethyl-, bei verdünnterer Lösung dagegen die Monomethylverbindung zu entstehen. Letztere bleibt aufgelöst, während das höhere Derivat sich abscheidet. Dieses, *Dimethamidothymochinon*, $C_6[C_3H_7, CH_3, (NHCH_3)_2, O_2]$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in röthlich violetten Nadeln, die bei 203° schmelzen, sich in höherer Temperatur zersetzen und sich in den üblichen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser, lösen. In Natronlauge ist der Körper unlöslich; er bildet sich auch aus Dibromthymochinon mit Methylamin. Ein *Dibenzoylderivat* entsteht daraus mittelst Benzoylchlorid; eine reine Acetylverbindung auf analogem Wege darzustellen gelang bis jetzt nicht. Das *Monomethamidothymochinon*, $C_6H[CH_3, C_3H_7, NHCH_3, O_2]$, läfst sich aus dem Rohproduct durch Zusatz von vielem Wasser in öligen, durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigenden Tropfen gewinnen; danach bildet es dunkelviolett gefärbte Blättchen vom Schmelz-

(1) Ber. 1881, 2121. — (2) Ber. 1881, 92, 1493. — (3) JB. f. 1879, 578 ff.; vgl. auch JB. f. 1880, 734 (Plimpton).

punkt 74⁰, die aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt werden können. — Kocht man das Dimethamidothymochinon mit Schwefelsäure oder mit alkoholischem Kali, so entsteht *Dioxythymochinon* (1), welches nach Wülfing und Zincke rothe, bei 213⁰ schmelzende Nadeln oder Prismen bildet, die sublimirbar sind, sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen und aus diesen Lösungen beim Neutralisiren als dunkelgelbes Pulver ausfallen. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{10}(O_2Ba)O_2 . H_2O$ zeigt dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln, sowie Blättchen, die in Wasser schwierig löslich sind; das *Bleisalz* $C_{10}H_{10}(O_2Pb)O_2$ ist ein grüner, das *Silbersalz* ein dunkler, leicht zersetzbarer Niederschlag. Die *Diacetylverbindung* $C_{10}H_{10}(OC_2H_3O)_2O_2$ bildet gelbliche, bei 81⁰ schmelzende Nadeln, die *Dibenzoylverbindung* $C_{10}H_{10}(OC_7H_5O)_2O_2$ gleichfalls gelbliche Nadeln oder auch dicke Prismen vom Schmelzpunkt 163⁰. Dieses Dioxythymochinon entsteht aus dem Dimethamidothymochinon aufser auf beschriebene Weise auch mittelst schwefliger Säure neben anderen Producten; mittelst Eisenchlorid tritt zunächst Monoxythymochinon auf, das sich indefs an der Luft (beim Verdunsten der ätherischen Lösung) in das Dioxyderivat verwandelt. — Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt das Monomethamidothymochinon zu Oxythymochinon (2), das in gelben Blättern oder breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 175⁰ erhalten wurde (3), die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen; wässerige schweflige Säure und nachfolgende Behandlung mit Eisenchlorid bildet aus ersterem einen bei 165⁰ schmelzenden Körper (*Oxythymochinon*; vgl. JB. f. 1877, 648, 649). — In Gemeinschaft mit R. Wahl (4) hat sodann Zincke aus *β-Naphtochinon* in warmer alkoholischer Lösung mit Anilin *β-Naphtochinonanilid*, $C_{10}H_5O_2(NHC_6H_5)$, dargestellt. Letzteres ist in heifsem Alkohol, Benzol und Toluol schwierig löslich, krystallisirt aus ersterem in langen, metallisch

(1) JB. f. 1871, 539. — (2) JB. f. 1871, 539. — (3) Dieser Schmelzpunkt kommt nach einer Privatmittheilung von Zincke wahrscheinlich der unreinen Verbindung zu. — (4) In Dessen Dissertation, Marburg 1881, sind die analytischen Zahlen verschiedener Verbindungen verwechselt, so dafs das obige Product als ein Dianilid erscheint.

länzenden hellrothen Nadeln, oder auch Blättchen vom Schmelzunkt 245 bis 250° und wird durch Kochen mit Eisessig (leichter ei 140 bis 150°) in *α-Naphtochinonanilid* verwandelt. Letztere Imwandlung erfolgt auch durch Kochen mit 10 procentiger chwefelsäure. Das β-Naphtochinonanilid hat die Eigenschaften iner schwachen Säure und bildet daher *Salze*, wahrscheinlich ı der Art, daſs das Wasserstoffatom der Gruppe NH durch Ietalle ersetzt wird; diese zersetzen sich indeſs in höherer 'emperatur. Der mittelst Bromäthyl aus dem Silbersalz beeitete *Aethyläther*, $C_{16}H_{11}N(C_2H_5)O_2$, krystallisirt in orangegelben nonoklinen, zwischen 103 und 104° schmelzenden Formen.

H. v. Knapp und G. Schultz (1) untersuchten die Einvirkung von *Ammoniak* und *Aminbasen* auf *gechlorte Chinone*. - *Trichlorchinon* (2) wurde zu diesem Zwecke mittelst roher Phenolsulfosäure bereitet, welche in eine heiſse Lösung von hlors. Kalium (2 Thln.) in Wasser eingetragen und sodann mit oher Salzsäure im Ueberschuſs versetzt wurde. Nach der Reaction läſst man 24 Stunden hindurch stehen und leitet solann Wasserdampf ein, wonach sich gelbe Krystallblättchen, ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon absetzen. Diese Körper verden nach Vorschrift von Gräbe (3) mittelst schwefliger Säure getrennt. — *Trichlortoluchinon* (4) wurde zur Charakteriirung mittelst Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur in die ›ereits von Gräbe und Borgmann (4) beobachtete, nicht ıäher charakterisirte Säure verwandelt, welche mit *Methylchlorchinonsäure* bezeichnet wird. Dieselbe besitzt die Formel $C_6Cl(OH)_2O_2CH_3$ (5), sublimirt beim vorsichtigen, verkohlt aber ›eim stärkeren Erhitzen ohne vorher zu schmelzen. — Gleiche Theile *Trichlorchinon* und *Anilin* scheiden nach dem Zusammenbringen in alkoholischer Lösung glänzende Blättchen von *Monochlordianilidochinon*, $C_6HClO_2(NHC_6H_5)_2$, aus, das sich mit ›lauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und bei der Sublimation einen rothen, in Alkohol löslichen, Seide roth fär-

(1) Ann. Chem. **210**, 164; Ber. 1881, 1233. — (2) JB. f. 1867, 653. — (3) Daselbst, 650. — (4) JB. f. 1868, 466. — (5) Die analytischen Daten ind nicht genau.

benden Körper giebt. Dasselbe liefert durch Reduction mittelst concentrirter Zinnchlorürlösung (am aufsteigenden Kühler während einiger Tage erhitzt) unter Zusatz von Alkohol ein unbeständiges, sich an der Luft wieder zur ursprünglichen Verbindung oxydirendes *Reductionsproduct*, das sich zwischen 220 und 225°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt. — Das bereits von Laurent (1) studirte *Chloranilamid (Dichlordiamidochinon)*, $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, läfst sich zweckmäfsig derart bereiten, dafs man *Tetrachlorchinon* (2) (20 g) mit wenig Alkohol verreibt und sodann nach und nach in kochendes alkoholisches Ammoniak einträgt, wonach sich das Rohproduct abscheidet. Dieses wird zur Reinigung anfangs mit Alkohol und Ammoniak gewaschen und danach in kochend heifsem Alkohol vertheilt, zu welchem man sehr wenig Kalilauge bringt, welche den Körper mit violetter Farbe löst; aus welcher Lösung er durch Salzsäure in dunklen Nadeln wieder abgeschieden werden kann. Letztere sind sowohl in Wasser als auch Alkohol und Aether unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst sie wie Kali mit violetter Farbe. Concentrirte Zinnchlorürlösung verwandelt dieses Chloranilamid in ein Reductionsproduct *(Dichlordiamidohydrochinon?)*. — *Chloranilanilid (Dichlordianilidochinon)* (3) wurde ebenfalls der Einwirkung von Zinnchlorür unterworfen, indefs wurden die dabei erhaltenen weifsen seideglänzenden Nadeln nicht analysirt. — *Dichlornaphtochinon* (4) giebt mit *Anilin* in alkoholischer heifser Lösung lange kupferrothe Nadeln von *Monochlormonoanilidonaphtochinon*, $C_{10}H_4ClO_2(NHC_6H_5)_2$, die bei 202° schmelzen, in Wasser nicht, in siedendem Alkohol ziemlich, in heifsem Benzol reichlich löslich sind. Mit concentrirter Zinnchlorürlösung geht dieses Chinon in eine weifse amorphe, aus Benzol schwach röthlich krystallisirende Masse (entsprechendes Hydrochinon?) über, die bei 170 bis 171° schmilzt und mit Essigsäureanhydrid eine bei 168 bis 169° schmelzende Verbindung giebt.

(1) Ann. Chem. Pharm. **52**, 347 (1845). — (2) JB. f. 1867, 650. — (3) JB. f. 1863, 415. — (4) JB. f. 1868, 472 f.

R. Schmitt und M. Andresen (1) unterwarfen das in diesem Bericht S. 545 bereits erwähnte (2) *Trichlorchinonchlorimid* einer eingehenden Untersuchung. Das zur Darstellung desselben dienende *Trichlor-p-amidophenol* (3) wird zweckmäfsig auf die Weise gewonnen, dafs 50 g p-Amidophenol mit rauchender Salzsäure übergossen und sodann mit Chlorgas unter Umschütteln behandelt werden, bis eine Probe sich in Wasser fast klar löst. Man raucht sodann auf dem Wasserbade ab, nimmt in Wasser auf, filtrirt von etwa entstandenem Trichlorchinon ab und fällt mit Natriumcarbonat. Das freie Amin krystallisirt nach Ihnen aus heifsem Alkohol in farblosen glänzenden, bei 159° schmelzenden Nädelchen, die auch in heifsem Wasser löslich sind. Zur Darstellung des Trichlorchinonchlorimids wird die Chlorkalklösung so lange zum salzs. Trichlor-p-amidophenol, welches letztere sich in schwach angesäuerter Auflösung befindet, hinzugefügt, bis die anfangs entstandene grünviolette Färbung verschwunden ist. Die derart erhaltenen Flocken oder auch Krystalle des neuen Körpers lassen sich aus Alkohol reinigen, welcher es in stark glänzenden, gelblich gefärbten Prismen absetzt. Diese lösen sich auch in Aether und Benzol, ziemlich in heifsem Wasser, schmelzen bei 118° und zersetzen sich bei 185°. Versetzt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit Anilin, so scheiden sich gelbbraune Blättchen von *Dichlorchinondianilid*, $C_6Cl_2O_2=(NHC_6H_5)_2$, ab, die in Benzol am besten zu lösen sind; mit o-Amidophenetol entsteht aus ihr *Dichlorchinondi-o-oxyäthylanilid*, $C_6Cl_2O_2=(NH\cdot C_6H_4\text{-}OC_2H_5)_2$, braune glänzende lange, in Wasser unlösliche Prismen, die gegen Alkalien und Säuren beständig sind und sich wie das Anilid in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. *Dimethylanilin* (2 Mol.) bewirkt in der alkoholischen Lösung von Trichlorchinonchlorimid unter tiefblauer Färbung die Abscheidung von zolllangen, goldgrün schimmernden Nadeln : *Trichlorchinondimethylanilenimid*, $C_6HCl_3=[\text{-O-}\dot{N}\text{-}C_6H_4\text{-}(CH_3)_2N]$, die aus Alkohol zu reinigen sind. Die Lösungen dieses Körpers, welche sich durch die

(1) J. pr. Chem. [2] 24, 426. — (2) Lies daselbst (Z. 1 v. u.) Trichlorchinonchlorimid statt Trichlorchinonimid. — JB. f. 1880, 732.

üblichen Mittel, mit Ausnahme von Wasser, bewerkstelligen lassen, erscheinen tief grünblau; mittelst Ammoniumsulfhydrat wird derselbe unter Entfärbung reducirt; mittelst schwefliger Säure (bei Suspension in Wasser) entsteht daraus neben *Trichlordimethylanilenamidophenol*, $C_6H[Cl_3, OH, -NH-C_6H_4-N(CH_3)_2]$, eine Sulfosäure : *Trichlordimethylanilenamidophenolsulfosäure*. Zur Trennung dieser Producte, welche sich mittelst des Reagenses am leichtesten in einer verschlossenen Flasche auf dem Wasserbade bilden und die in Wasser unlöslich sind, kann man Ammoniak verwenden. Dieses scheidet beim Kochen das Phenol in weifsen Prismen ab, während die Sulfosäure beim Eindampfen ihrer ammoniakalischen Lösung unter Entweichen des Ammoniaks gleichfalls im freien Zustande erscheint. Das Trichlordimethylanilenamidophenol ist in Aether, Benzol und Chloroform, sowie heifsem Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 138 bis 139° und geht in alkalischer Lösung durch Luft leicht wieder in das Imid über. Sein *salzsaures Salz*, $C_6H[Cl_3, OH, -NH-C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] . HCl$, krystallisirt in dünnen glänzenden rhombischen Tafeln, die schwieriger in Wasser als in Alkohol sich lösen; das *Sulfat* zeigt weifse Nadeln. Die oben erwähnte *Sulfosäure* hat die Formel $C_6[Cl_3, SO_3H, OH, -NH-C_6H_4-N(CH_3)_2]$; sie läfst sich mittelst Ammoniak und danach Salzsäure reinigen, krystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen und ist in Lösungsmitteln unlöslich. — Anschliefsend an diese Arbeit ist zu erwähnen, dafs Schmitt und Andresen aus *Trichlorchinon* und Anilin nicht Dianilidomonochlorchinon (1), sondern *Dianilidodichlorchinon (Dichlorchinonanilid)* erhielten.

E. Carstanjen (2) berichtete über *Phloron* (3) und *Xylochinon*. Ersteres stellte Derselbe aus der gelben Carbolsäure des Handels dar, die Er in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein destillirte. Aus dem Rohproduct (Phloron) wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein Körper in langen biegsamen,

(1) Neuhöffer und Schultz, JB. f. 1877, 473. — (2) J. pr. Chem. [2] **23**, 421. — (3) JB. f. 1862, 322; f. 1868, 470; f. 1880, 545 (Xylochinon).

i 123,5° schmelzenden goldgelben Nadeln gewonnen, die von 'asser nur wenig, von Alkohol leichter, von Aether, Benzol id Chloroform leicht gelöst werden. Sie sind offenbar identisch it dem Xylochinon von Nietzky (1). Die Mutterlaugen indeſs n diesem gaben Krystallisationen, welche für sich nicht, sonrn nur nach der Umwandlung in Hydrochinone mittelst hwefliger Säure zu trennen waren. Beim Umkrystallisiren der gewonnenen Substanzen aus Benzol schieden sich irisirende lättchen ab, die nach weiterer Reinigung daraus sich als Hy-otoluchinon erwiesen, welches mit rauchender Salpetersäure *Toluchinon* überging. Hiernach ist das Phloron ein Gemisch n Xylo- und Toluchinon. Das besprochene Xylochinon ist s *p-Xylochinon* zu bezeichnen, weil es nach der Reduction iner Hydroverbindung mit Zinkstaub, Destillation des erhalnen Kohlenwasserstoffs über Natrium und Oxydation desselben it Chromsäuregemisch Terephtalsäure lieferte. Das gleiche hinon ist aus dem käuflichen *Xylol* (hauptsächlich p-Xylol (2)) urch Umwandlung in die Sulfosäure, Verschmelzen des Kalilzes mit Aetzkali und Destilliren des so erhaltenen p-Xyleols (3) mit Braunstein und Schwefelsäure darzustellen; sowie s rohem Xylidin durch directe Destillation in verdünnter hwefels. Lösung mit Braunstein. Das mittelst schwefliger äure bereitete *p-Hydroxylochinon* stimmt in seinen Eigenhaften, abgesehen vom Schmelzpunkt (208°; Nietzky fand 12°), mit dem von Nietzky (4) beschriebenen Körper überin; Carstanjen fand es sublimationsfähig bei directem raschem rhitzen auf Platinblech. Durch concentrirte Salzsäure entstand s dem p-Xylochinon eigenthümlicher Weise ein Gemenge on Mono- und Dichlorhydroxylochinon, welches einen ziemlich inheitlichen Schmelzpunkt (148 bis 150°) besaſs und welches urch das Oxydationsproduct erkannt wurde. Letzteres, einerlei b mittelst Eisenchlorid, Chromsäure oder rauchender Salpeteräure bereitet, zerlegte sich leicht beim Umkrystallisiren aus

(1) JB. f. 1880, 545. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 385 f. — (3) Daselbst, 30. — (4) JB. f. 1880, 545.

heifsem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 48° *(Monochlorxylochinon)* und hellgelbe Blättchen, die bei 175° schmolzen *(Dichlorxylochinon)*. Indefs liefsen sich auch die Hydrochinonverbindungen annähernd derart scheiden, dafs man das Gemenge in alkoholischer Lösung mit soviel Wasser versetzte, als genügte, damit ein nächster Tropfen eine Trübung bewirkte. Die hiernach erfolgende allmähliche Krystallisation zeigt Blättchen vom Schmelzpunkt 173 bis 175° *(Dichlorhydroxylochinon)*, die durch rauchende Salpetersäure in das obige Dichlorxylochinon übergehen. Die letzten Mutterlaugen der Ausscheidung des Dichlorhydroxylochinons liefern bei 147° schmelzende bräunliche Nadeln *(Monochlorhydroxylochinon)*, welche durch Oxydation in glatter Weise Monochlorxylochinon geben. Carstanjen stellt zur Erklärung dieses Verhaltens der Salzsäure gegen das p-Xylochinon folgende Gleichung auf: $3 C_8H_8O_2 + 3 HCl = C_8H_8(OH)_2 + C_8H_7Cl(OH)_2 + C_8H_6Cl_2(OH)_2$; Er constatirte zugleich, dafs Dichlorxylochinon durch kochende Salzsäure nicht, Monochlorxylochinon indefs verändert wird derart, dafs aus der erkaltenden Lösung Blättchen der Dichlorhydrochinonverbindung ausfallen. Uebergiefst man p-Xylochinon mit Wasser und setzt Brom bis zur vollendeten Einwirkung hinzu, so entsteht *Dibromxylochinon*, goldglänzende feine Blättchen vom Schmelzpunkt 148°, die in Wasser nicht, in heifsem Alkohol sowie Aether und Benzol leicht löslich sind. Durch schweflige Säure scheinen sie in ein Hydrochinon überzugehen.

M. Andresen (1) führte eine Untersuchung über *Thymochinonchlorimid* aus. Zur Darstellung desselben geht man vom salzs. *p-Monoamidothymol* (2) aus, welches zu dem Ende mit einer nicht zu verdünnten Chlorkalklösung allmählich versetzt wird, bis unter der rein gelb (durch Violett) gewordenen Flüssigkeit sich ein Oel der gleichen Farbe befindet. Dieses ist das rohe Imid, das zur Reinigung mit Wasserdampf zu destilliren und über Schwefelsäure zu trocknen ist. Es hat die Zusammensetzung $C_6H_2[CH_3, C_3H_7, -NCl-O-]$; durch concentrirte Salz-

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 167. — (2) JB. f. 1875, 435.

säure (4 bis 5 Mol.) geht es beim Frwärmen in ein Gemenge von *salzsaurem Monochloramidothymol* neben *Di-* und *Monochlorthymochinon* über, von denen das erstere, $C_6H[CH_3, C_3H_7, OH, Cl, NH_2].HCl$, als gelbe, in Aether unlösliche Krystallmasse verbleibt, die in Alkohol sowie Wasser sich löst und durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung in langen farblosen Nadeln oder Prismen sich abscheidet, welche sich unzersetzt sublimiren lassen. Das daraus zu bereitende freie *Monochloramidothymol* krystallisirt aus heifsem Wasser in schimmernden Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 100,5°. Das salzs. Salz kann durch Einwirkung von salpetriger Säure in Suspension mit Aether in *salzs. Monochlordiazothymol*, $C_6[CH_3, C_3H_7, OH, Cl, -N{=}N-].HCl$, übergeführt werden, welches aus Aether-Alkohol in langen farblosen, oft fächerförmig vereinigten Nadeln erscheint, die beim Erhitzen explosionsartig verbrennen. Das *Dichlorthymochinon*, $C_6[CH_3, C_3H_7, Cl_2, -O-O-]$, wird aus ätherischer Lösung zunächst als gelbes Oel erhalten, das allmählich zu grofsen rhombischen Tafeln erstarrt und am besten durch Destillation mit Wasserdampf sich reinigen läfst, beziehungsweise durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser. Es schmilzt bei 99°. Monochlorthymochinon liefs sich nicht rein erhalten. — Analog der Reaction mit Salzsäure geht diejenige mit Bromwasserstoffsäure auf Thymochinonchlorimid von Statten; es bildet sich neben *Dibromthymochinon* (1) *bromwasserstoffs. Monobromamidothymol*, welche Körper durch Aether zu trennen sind. Das darin unlösliche letztere fällt aus wässeriger Lösung mittelst Bromwasserstoffsäure in farblosen Nadeln der Formel $C_6H[CH_3, C_3H_7, OH, Br, NH_2].HBr$ aus, aus welchen das freie *Monobromamidothymol* in farblosen langen, an der Luft sich bald violett färbenden Prismen gewonnen wird, die in heifsem Wasser löslich sind. Auch Monobromthymochinon scheint bei der in Rede stehenden Reaction aufzutreten. Wirkt Chlorkalklösung auf Monochloramidothymol, so tritt eine als *Monochlorthymochinonchlorimid* anzusprechende, übrigens nicht

(1) JB. f. 1871, 538.

analysirte Verbindung auf, welche durch concentrirte Salzsäure neben Dichlorthymochinon wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Thymochinonchlorimid auf 135° im Rohr, so entsteht hauptsächlich Thymochinon neben einem öligen chlorhaltigen Körper; wässerige schweflige Säure sowie Zinn und Salzsäure (bei vorsichtiger Behandlung) führt ersteres in *Thymohydrochinon* (1) über; saures schwefligs. Natrium in ein krystallisirendes Product. Unterbromigs. Natrium reagirt gegen salzs. *p-Amidothymol* nur unter Entstehung von Thymochinon.

O. Miller (2) erhielt ein *Naphtochinon* vom Schmelzpunkt 120 bis 121° (α-Naphtochinon? (3)), als Er *Acetyl-α-naphtol* (25 Thle.) in Eisessig (100 Thln.) mit einer Lösung von Chromsäure (80 Thle.) in Eisessig (170 Thln.) oxydirte, anfangs unter Kühlung, später bei gewöhnlicher Temperatur. Das Rohproduct krystallisirt man in Fractionen aus Petroleumäther um; die erste Portion enthält das Chinon, während die übrigen Antheile niedriger schmelzende Körper (118 bis 119°, beziehungsweise 113 bis 114°) aufweisen.

Nach C. Liebermann (4) bildet sich *α-Naphtochinon* (5) aus einem früher im Handel vorkommenden Farbstoff: *α-Naphtolorange (Benzolsulfosäureazo-α-naphtol*, $SO_3H\text{-}C_6H_4N{=}NC_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}$). Diesen kann man leicht aus α-Naphtol und Sulfanilsäure gewinnen und als Alkalisalz mittelst Kochsalz ausfällen, das aus wenig Wasser in scharlachrothen Nadeln krystallisirt. Zur Ueberführung in das Chinon wird es mit Zinnchlorür und Salzsäure nach dem S. 645 beschriebenen Verfahren zunächst in Amido-α-naphtol verwandelt und dieses nach Stenhouse und Groves (6) oxydirt. Das Rohproduct ist aus siedendem Wasser zu reinigen, dem etwas Schwefelsäure und Dichromatlösung hinzugefügt wird, oder auch durch Destillation im Dampfstrom.

(1) JB. f. 1871, 538 (Hydrothymochinon). — (2) Ber. 1881, 1600. — (3) JB. f. 1873, 510. — (4) Ber. 1881, 1795. — (5) JB. f. 1873, 510. — (6) JB. f. 1878, 653.

C. Liebermann (1) stellte das *β-Naphtochinon* von Stenhouse und Groves (2), dessen Schmelzpunkt Er nicht bestimmen konnte, da die Substanz zwischen 110 und 115° unter Schwarzwerden erweichte (3), aus einem Farbstoff : *β-Naphtol-orange*, $SO_3H \cdot C_6H_4$-N=N-$C_{10}H_6OH_{[\beta]}$, dar. Letzterer wird zunächst durch Zinnchlorür (3 Thle.) derart in *Monoamido-β-naphtol* verwandelt, daſs man zu den gemischten Substanzen soviel Salzsäure unter Erwärmen zugiebt, daſs das Ganze einen allmählich sich entfärbenden Brei bildet. Die Zinndoppelverbindung scheidet sich sodann krystallinisch ab und wird sie in üblicher Weise weiter behandelt. Neben salzs. Amido-β-naphtol enthält das zinnfreie Product aber Sulfanilsäure, welche indeſs später nach Versetzen der abgeschiedenen Krystallisationen (für sich) mit concentrirter Sodalösung und Ausschütteln mit Aether in diesen nicht übergeht. Man kann das rohe Amidonaphtol direct nach dem Abpressen mittelst des von Stenhouse und Groves (4) empfohlenen Oxydationsgemisches in β-Naphtochinon verwandeln, oder auch derart verfahren, daſs man das oben erwähnte Zinndoppelsalz in wässeriger Lösung mit Zink versetzt, von dem abgeschiedenen Metall abfiltrirt und nun mit dem Stenhouse-Grove'schen Oxydationsgemisch direct behandelt. Nach Liebermann läſst sich das β-Naphtochinon sowohl aus Aether als Benzol umkrystallisiren; aus letzterem erscheint es in hellorange gefärbten, rosettenartig geordneten Nadeln. Das hieraus mittelst starker wässeriger schwefliger Säure dargestellte *β-Naphtohydrochinon*, $C_{10}H_6(OH)_2$, scheidet sich in silberglänzenden gestreckten Blättchen ab, die sich in Alkalien mit gelber, durch Luftzutritt grün werdender Farbe lösen. Durch Oxydation mittelst Permanganat zerfällt β-Naphtochinon wie durch Salpetersäure (5) in *Phtalsäure;* die von Zincke und Wahl (6) zu gleicher Zeit erhaltene *Anilidverbindung* dieses Chinons be-

(1) Ber. 1881, 1310. — (2) JB. f. 1877, 580. — (3) Siehe diesen JB. S. 479 (Jacobsen); sowie Ch. E. Groves, Ber. 1881, 1658, welcher Letztere die Beobachtung von Liebermann bestätigt. — (4) JB. f. 1878, 653. — (5) JB. f. 1877, 580. — (6) Dieser JB. S. 636.

trachtet Liebermann (1) der Formel $C_{10}H_5$[-OH. -NC_6H_5-O-] gemäfs constituirt, und erscheint Ihm daher die von Jenen gefundene Umlagerung in das α-Derivat dadurch leicht verständlich. Ohne auf die mit den herrschenden allerdings übereinstimmenden Ansichten Liebermann's näher einzugehen, sei hier nur erwähnt, dafs Er diesen Umwandlungsprocefs sich in zwei Phasen verlaufen denkt; in der ersteren wird α-Oxynaphtochinon gebildet, in der zweiten das Anilid desselben. In der That entsteht *α-Oxynaphtochinon* (2) mittelst Salzsäure aus β-Naphtochinonanilid und ersteres geht durch Kochen mit essigs. Anilin und Eisessig in *α-Naphtochinonanilid* (3) über, welchem letzteren Er die *Constitution* $C_{10}H_5$[-$NHC_6H_{5[\beta]}$, -$O_{[\alpha]}$-$O_{[\alpha]}$-] giebt. Im Anschlufs hieran ist zu erwähnen, dafs das von Fuchs (4) erhaltene gelbe *β-Nitroso-α-naphtol* in ein *β-Monoamido-α-naphtol* übergeht, welches letztere durch Schütteln mit Luft in alkalischer Lösung *Imidooxynaphtalin*, $C_{10}H_6$[-O-NH-], bildet, ein dunkelviolettes, sammetartiges Pulver.

P. Jacobson (5) hat sich mit der Constitution des *β-Naphtochinons* befafst. Ausgehend von *Mononitro-β-naphtylamin* hat Er Derivate gewonnen, welche den geläufigen Vorstellungen gemäfs darthun, dafs das in Rede stehende Chinon ein sogenanntes α-β-Orthoderivat sei, C_6H_4=C_4H_2=[-$O_{[\alpha]}$-$O_{[\beta]}$-]. Zu dem Ende wurde zunächst *Mononitro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_6(NH_2)NO_2$, durch Behandeln von Nitro-β-acetnaphtalid (4 Thln.) (6) in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Kali (1 Thl.) bei Siedehitze (während 20 bis 30 Minuten) dargestellt. Die Reactionsmasse versetzt man mit dem doppelten Volum heifsen Wassers und fällt sodann allmählich das Nitroproduct aus, welches mittelst Alkohol in langen orangegelben glänzenden Nadeln umkrystallisirt werden kann. Es ist ein bei 126 bis 127° schmelzender Körper, der sich auch in heifsem Wasser löst. Verreibt man ihn mit (10 Thln.) concentrirter Schwefelsäure, fügt unter

(1) Ber. 1881, 1314 und 1664. — (2) JB. f. 1877, 651. — (3) JB. f. 1879, 580. — (4) JB. f. 1875, 446. — (5) Ber. 1881, 1791. — (6) Dieser JB. S. 478.

ıbkühlen Wasser (2,5 Thle.) hinzu und leitet in den entstan- .enen Brei salpetrige Säure, so entsteht eine rothe Lösung, velche nach dem Eintragen in das drei- bis vierfache Vol. ab- oluten Alkohols eine *Diazoverbindung* abscheidet, die durch Kochen damit und Versetzen des Filtrats mit Wasser *α-Mono- ıitronaphtalin* (1) ausfallen läfst. Dieses wurde aufser an seinen Eigenschaften auch an seinem Reductionsproduct erkannt. Nach liesem Versuch befindet sich also die Nitrogruppe im Nitro-β- ,cetnaphtalid in der sogenannten α-Stellung. Um ferner ihre Stellung gegenüber der Amidgruppe zu erweisen, wurde ein Reductionsversuch mit Zinnchlorür (4 Thln.) und Salzsäure an- gestellt. Dadurch entstand eine Anhydroverbindung : *Aethenyl- :-β-Naphtylendiamin*, das als *salzs. Salz*, $C_{10}H_6$=[-NH-, -N=]≡C CH_3 . HCl, aus der vom Zinn befreiten Lösung mittelst Salz- säure abzuscheiden war. Dasselbe bildet weifse verfilzte Nadeln. Da nun im Allgemeinen die Anhydroverbindungen nur aus Orthoderivaten sich bilden (2), so schliefst hiernach Jacobsen ,uf die Orthostellung der Sauerstoffe im β-Naphtochinon.

C. Baltzer (3) erhielt gleichfalls (4) *α-Oxynaphtochinon* Schmelzpunkt 187 bis 189°) aus *α-Naphtochinonanilid* (5) durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge oder besser Schwefel- säure und Alkohol am Rückflufskühler. Der hieraus dargestellte *Aethyläther* $C_{10}H_5O_2$-OC_2H_5 (aus dem Silbersalz mittelst Brom- ,thyl) krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln, die bei 126 bis 127° schmelzen. — Läfst man auf α-Naphtochinon- anilid Brom (2 Mol.) in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig wirken, o entsteht ein schwarzes Product, aus welchem nach dem Aus- kochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig sich *Di- brom-α-naphtochinonanilid* $C_{16}H_9Br_2O_2N$ abscheidet. Kocht man dieses längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol und fügt danach Wasser hinzu, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, die mittelst des Baryumsalzes gereinigt den

(1) JB. f. 1873, 716. — (2) Dieser JB. S. 431 ff. — (3) Ber. 881, 1899. — (4) Liebermann, dieser JB. S. 646. — (5) JB. f. 879, 580.

Schmelzpunkt 196 bis 197° aufweisen und sich dadurch als *Bromoxynaphtochinon* (1) charakterisiren; während das wässerige Filtrat der Reactionsmasse p-Bromanilin enthält. Hieraus folgt für die *Constitution* des Dibrom-α-naphtochinonanilids die Formel $C_{10}H_4BrO_2$-NHC_6H_4Br und wurde diefs noch dadurch besonders erwiesen, dafs dasselbe aus seinen Spaltungsproducten (in Eisessiglösung) wieder gewonnen werden konnte. Durch alkoholisches Kali wird dieses Dibromanilid in *Monobrom-α-naphtochinonanilid* $C_{10}H_5O_2$-NHC_6H_4Br übergeführt, das aus Eisessig oder Toluol in rothen, bei 266 bis 269° schmelzenden Nadeln erscheint, und das gleiche Monoderivat entsteht auch durch Einwirkung von p-Bromanilin auf α-Naphtochinon oder auch Oxynaphtochinon. Eine damit *isomere* Verbindung $C_{10}H_4BrO_2$-NHC_6H_5 erhält man indefs in rubinrothen, vier- und achtseitigen, zwischen 165 und 166° schmelzenden Prismen, wenn man in Eisessiglösung Bromoxychinon und Anilin aufeinander wirken läfst. — *Mononitro-α-naphtochinonanilid*, $C_{10}H_5O_2$-$NHC_6H_4(NO_2)$, bildet sich durch Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf eine alkoholische Lösung von α-Naphtochinonanilid; es erscheint in rothen, in Alkohol unlöslichen, aus Toluol oder Eisessig krystallisirbaren, nicht bis 270° schmelzenden flachen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol spaltet es sich in p-Nitranilin und Oxynaphtochinon; durch alkoholisches Schwefelammon gewinnt man daraus *Naphtochinonphenylendiamin*, $C_{10}H_5O_2$-$C_6H_3(NH_2)_2$, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 177°, die mittelst Thierkohle unter Hinzufügung von etwas Eisenchlorid aus Alkohol zu reinigen sind. Sie zerfallen mit Schwefelsäure unter Entstehung von Oxynaphtochinon. Eine *isomere* Verbindung läfst sich aus m-Nitranilin in alkoholischer Lösung mit α-Naphtochinon erhalten, sowie aus Eisessig umkrystallisiren. Dieselbe schmilzt oberhalb 270°. — Im Anschlufs hieran bemerkt Th. Zincke (2), dafs Er aus α-Oxynaphtochinon (nach Ueberführung in den Aethyläther) und Anilin in essigs. Lösung ein bei 180 bis 181° schmelzendes *Dianilid*

(1) JB. f. 1878, 654. — (2) Ber. 1881, 1900, Anm. (3).

$_{1}H_{16}N_2O$ erhalten habe, das auch aus *β-Naphtochinon* und ilin sich bilde.

F. R. Japp und N. H. J. Miller (1) studirten die Einrkung von *Benzoësäure* auf *Naphtochinon.* Zur Bereitung des zteren wurde im Wesentlichen nach der Methode von Gros (2) verfahren, indefs mit der Modification, dafs Sie die Chromıre (30 g) in Wasser (20 ccm) auflösten und diese Lösung mählich zu einer solchen von Naphtalin (10 g) in Eisessig) g) hinzubrachten. Sodann wird im Wasserbade erhitzt, nach ıllendung der Reaction der Inhalt von 10 Mischungen verıigt, zum Ganzen 500 ccm Wasser gefügt, nochmals einige nuten hindurch im Bade erwärmt und nun nach dem Abhlen auf 20° rasch durch Leinwand filtrirt. Hierdurch bleibt r gröfste Theil des nicht angegriffenen Naphtalins auf dem lter, während das Chinon aus dem Filtrat nach Hinzufügung ıes gleichen Vol. Wasser durch partielle Neutralisation mit ystallisirter Soda zu fällen ist. Das auf dem Filter verebene Naphtalin kann mit einer heifsen Mischung (300 ccm) ›icher Thle. Eisessig und Wasser ausgezogen und wieder nach m Abkühlen auf 20° abfiltrirt werden. Das rohe Naphtochin wird aus Petroleumäther umkrystallisirt. — Erhitzt man zteres mit dem dreifachen Gewicht Benzoësäure auf 160°, so tweicht Wasser und es bilden sich nach der anfänglichen Verssigung rothbraune Krystallnadeln, welche in den üblichen tteln unlöslich sind und daher von überschüssiger Benzoëıre durch Auskochen mit Alkohol befreit werden können. Infs läfst sich der neue Körper von einem Farbstoff durch lang tgesetztes Kochen mit Anilin befreien und ist sodann nach ıeutem Auskochen mit Alkohol rein. In diesem Zustande det er verästelte Nadeln von hell rothbrauner Farbe, die erhalb 360° schmelzen, in caustischen Alkalien sich nicht lösen d die empirische Zusammensetzung C_9H_4O besitzen. Der ldungsgleichung zufolge: $2\,C_{10}H_6O_2 + C_6H_5COOH = C_{27}H_{12}O_3$ $3\,H_2O$ kommt diesem Product indefs die Formel $C_{27}H_{12}O_3$

(1) Chem. Soc. J. **39**, 220. — (2) JB. f. 1878, 510.

(Benzonaphton) zu. — Aus Benzoësäureanhydrid und Naphtochinon läſst es sich nicht bereiten; die Oxydation mit Chromsäuremischung gab keine entscheidenden Resultate, dagegen lieferte diejenige mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung *Phtalsäure*. Jodwasserstoff mit amorphem Phosphor sind ohne Wirkung auf die neue Verbindung und scheint dasselbe der Fall zu sein für Kali (Schmelzen), Natronkalk und Zinkäthyl; Destillation mit Zinkstaub gab ein Minimum eines Oels. — Auch mit *Fettsäuren* sowie anderen aromatischen Säuren reagirt Naphtochinon.

H. Römer (1) gelang es, aus dem *Anthrachinon* (50 g 11 procentiger Paste des Handels) nach dem Auflösen in Ammoniak (800 g $2^1/_2$ procentiges) durch Zinkstaub (50 g) einen neuen Körper, das *Desoxyalizarin*, $C_{14}H_{10}O_3$, zu gewinnen. Die Reaction geht anfangs bei gewöhnlicher Temperatur von Statten; später muſs etwa 10 Minuten hindurch gekocht werden. Danach wird in verdünnte Salzsäure (500 g, mit 1500 g Wasser verdünnt) abfiltrirt und der entstehende weiſse, an der Luft sich leicht oxydirende Niederschlag in kaltem Alkohol gelöst, sowie durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Hierdurch erhält man Blättchen, oder lange glänzende gelbe, krystallwasserhaltige Nadeln der neuen Verbindung vom Schmelzpunkt 208°. Dieselbe ist als ein Derivat des Anthranols (2) aufzufassen und daher nach folgendem Schema *constituirt* : $C_6H_4=[-C(OH)-CH-]=C_6H_2(OH)_2$. In Aether, Eisessig und Aceton ist sie leicht, in anderen Mitteln weniger löslich; von Schwefelsäure wird sie mit goldgelber, von Alkalilauge mit grüngelber Farbe aufgenommen. Mit Essigsäureanhydrid geht sie in *Triacetyldesoxyalizarin*, $C_6H_4=[-C(OC_2H_3O)-CH-]=C_6H_2(OC_2H_3O)_2$, über, das sich nach 12stündigem Hinstellen der Ingredienzien nach Zusatz von Wasser abscheidet. Aus heiſsem Alkohol krystallisirt es in langen seideglänzenden weiſsen, bei 188° schmelzenden Nadeln aus.

(1) Ber. 1881, 1259. — (2) JB. f. 1876, 431.

Claus und A. Hertel (1) stellten Derivate des *An-*
ms dar. *Mononitroanthrachinon* (2) bildet sich leicht
omanthracen durch Uebergiefsen mit Salpetersäure von
c. Gewicht unter lebhafter Reaction; nachdem völlige
eingetreten, schüttet man dieselbe sogleich in Wasser,
Entstehung von α-Dinitroanthrachinon (3), welche sonst
würde, zu verhindern. Aus dem Mononitroderivat
noamidoanthrachinon auch (4) mittelst Natriumamalgam
; ein Azoderivat entsteht dabei nicht. — *Tetrabroman-*
giebt mit der erwähnten Salpetersäure (10 bis 12 Thln.)
chen *Monobrommononitroanthrachinon*, $C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$,
sig krystallisirende, feine weifse Nädelchen vom Schmelz-
51°; auch letzteres geht durch Natriumamalgam in al-
ıer Lösung in Amidoanthrachinon über. — Erhitzt man
nthracentetrabromid längere Zeit hindurch mit der con-
n Salpetersäure (15 bis 20 Thln.), so schliefst die Masse
ch zwei Körper ein, von denen der in Alkohol löslichere
mdinitroanthrachinon, $C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$, ist. Dieser
us Alkohol gereinigt, eine rothbraune Substanz, welche
schmilzt und sich auch in Benzol, Aether und Eisessig
e wird durch Natriumamalgam in *α-Diamidoanthrachi-*
verwandelt.

Claus und C. Diernfellner (6) haben sich gleich-
Substitutionsproducten des *Anthrachinons* befafst. Läfst
Tribromanthracen ein Gemisch von 2 Thln. rauchender
lsäure und 3 Thln. rauchender Salpetersäure einwirken,
bei gewöhnlicher Temperatur, später in der Siedehitze,
t sich *Monobromdinitroanthrachinon*, $C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$,
n Eingiefsen der Masse in Wasser als ein gelber Körper
elcher aus Eisessig krystallisirt und bei 213° schmilzt.
ı Benzol und Chloroform ist er löslich. Sie fanden
lafs bei nur kurz andauerndem Kochen von *Tetrabrom-*

Ber. 1881, 977. — (2) JB. f. 1872, 663, (1). — (3) JB. f. 1872,
(4) JB. f. 1872, 664. — (5) JB. f. 1871, 720. — (6) Ber. 1881,

anthracen (siehe oben) mit der Salpetersäure neben unveränderter Substanz, von welcher man abgiefst, *Dibrommononitroanthrachinon*, $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$, auftritt, das sublimirbar ist und bei 245° schmilzt, sowie in heifsem Eisessig leicht sich löst; Natriumamalgam verwandelt dasselbe in Amidoanthrachinon (1); reibt man es mit concentrirter Zinnchlorürlösung zusammen und sublimirt das getrocknete Product, so erscheint *Dibromamidoanthrachinon*, $C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$, als Sublimat, rothe feine, zwischen 169 und 170° schmelzende Nadeln. Dieselben sind am leichtesten in einem Gemisch von Alkohol und Aether, weniger löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform. Auch aus dieser Verbindung bildet Natriumamalgam Amidoanthrachinon; durch Kochen mit alkoholischem Alkali scheint darin eine Ersetzung des Broms durch Hydroxyl zu erfolgen; mit alkoholischem Ammoniak bei 100° entsteht daraus eine Substanz der Formel $C_{14}H_7Br_2N_3$, wahrscheinlich ein Azoderivat : *Tetrabromtetraïmidoazoanthracen*, $C_6H_4{=}[\text{-}C(NH)\text{-}]_2{=}C_6(Br_2, H, N{=}){=}({=}N, H, Br_2)C_6{=}[\text{-}C(NH)\text{-}]_2{=}C_6H_4$. Dasselbe löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Aether, etwas leichter in Eisessig und Benzol, sublimirt in hellrothen Nadeln und schmilzt bei 233°; in Wasser sowie in Alkalien oder verdünnten Säuren ist es unlöslich. — Ein *Dibromdinitroanthrachinon* $C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$ stellt man dar, wenn man 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 10 Thln. eines Gemisches aus 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure anfangs einfach zusammenbringt und später längere Zeit hindurch kocht, und zwar so lange, bis eine in Wasser gegossene und aus Eisessig umkrystallisirte Probe den Schmelzpunkt 239° zeigt. Diese Verbindung ist in Lösungsmitteln, mit Ausnahme des genannten, sehr schwer löslich, nicht sublimirbar und mit Natriumamalgam und Alkohol in Diamidoanthrachinon (2) zu verwandeln; durch Zinn und Salzsäure wird sie ebenfalls reducirt, Alkalien und Ammoniak in wässeriger Lösung greifen sie an, mit Anilin entsteht in ihrer verdünnten alkoholischen Lösung eine tief purpurrothe Färbung und sodann mit Wasser ein dunkler violettfarbener Niederschlag.

(1) JB. f. 1872, 664. — (2) JB. f. 1871, 720.

F. R. Japp und E. Wilcock (1) fanden, dafs das *Benzenylamidophenanthrol* (2) sich leichter als auf beschriebene Weise mittelst Ammoniak aus *Phenanthrenchinon* und *Benzaldehyd* derart bilde, dafs man einfach auf dem Wasserbade operirt in einem offenen Gefäfs, in welches man zunächst das Chinon mit einem Ueberschufs (mehr als 1 Mol.) des Aldehyds zusammenbringt. Nach inniger Mischung wird starkes wässeriges Ammoniak hinzugegeben, wiederum ordentlich gemischt und nun bis zum Festwerden unter zeitweiligem Schütteln erhitzt. Man reinigt das Rohproduct durch Auskochen anfangs mit Wasser, später Alkohol und sodann Umkrystallisiren aus Benzol. — Analog kann man *Cumenylamidophenanthrol*, $C_{14}H_8=[-O-, -N=]\equiv C-C_6H_4-C_3H_7$, mittelst *Cuminaldehyd* erhalten und wird dasselbe aus einem Gemenge von Petroleumäther und Benzol umkrystallisirt. Es zeigt farblose seideglänzende Nadeln, die bei 186° schmelzen, in höherer Temperatur schwierig sublimiren und in Alkohol sowie Petroleumäther wenig, in anderen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser, reichlich löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine gelblich-grün fluorescirende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit roth wird. — *Furfurenylamidophenanthrol*, $C_{14}H_8=[-O-, -N=]\equiv C-C_4H_3O$, entsteht aus Phenanthrenchinon mit *Furfurol;* es krystallisirt aus Amylalkohol, gleichfalls in farblosen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 231°, die leichter als die vorige Verbindung sublimiren. Aus Eisessig erscheint es in Blättchen; es ist leicht in heifsem Benzol sowie in den genannten (heifsen) Mitteln, weniger in anderen (Chloroform, Schwefelkohlenstoff), in noch anderen (Aether, Petroleumäther) sehr wenig, in Alkohol fast nicht löslich. Mit kalter Schwefelsäure giebt es eine röthlich-braune, blau fluorescirende Lösung. Mit *Acetaldehyd* giebt Phenanthrenchinon eine bis jetzt nicht näher untersuchte Base, mit *Salicylaldehyd* eine stickstoffhaltige Substanz der Formel $C_{21}H_{14}N_2O$.

Zum Vergleich mit dem *Phenanthrenchinon* (3) hat M.

(1) Chem. Soc. J. **39**, 225. — (2) JB. f. 1880, 787. — (3) JB. f. 1879, 578 f.

Henius (1) das *Benzil* (2) der Einwirkung von Ammoniak unterworfen (3). Er fand zwar, dafs die Reaction äufserlich den Angaben von Laurent (4) gemäfs verläuft, dafs aber die entstehenden Producte *Imabenzil* und *Benzilam* nicht nach den von Letzterem gegebenen Formeln, sondern resp. $C_{42}H_{32}N_2O_4$ (Imabenzil) und $C_{42}H_{32}N_2O_2$ (Benzilam) zusammengesetzt waren. Nach Henius besitzt das Imabenzil keinen constanten Schmelzpunkt (158 bis 172°; Laurent gab 140° an), weil es sich beim Erhitzen zersetzt. Es entsteht fast ausschliefslich, wenn man zu einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung von Benzil 30procentiges wässeriges Ammoniak hinzufügt. Durch Einwirkung von Alkohol bei 140° geht es neben Benzil und Benzilam in *Benzilimid* über. Dieses läfst sich am leichtesten durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak während drei Stunden im Rohr auf dem Wasserbad bereiten. Auch dieses besitzt nicht die von Laurent ihm gegebene, sondern die Formel $C_{42}H_{32}N_2O_4$ und schmilzt auch entgegengesetzt Dessen Angaben (130°) zwischen 137 und 139°. Essigsäureanhydrid (bei 145°) und concentrirte Schwefelsäure führen es in *Benzilam* über und zwar ist die Darstellung dieses Körpers mittelst der letzteren die zweckmäfsigste. Man verreibt mit der concentrirten Säure und giefst die Lösung in Wasser, wonach allmählich die Abscheidung des Benzilams erfolgt. Aus Alkohol krystallisirt es in Prismen vom Schmelzpunkt 113 bis 114°.

A. Breuer und Th. Zincke (5) berichten Weiteres über die Oxydationsproducte des *Oxychinons*, $C_{16}H_9(OH)O_2$ (6). Bei der Oxydation mit übermangans. Kalium in stark verdünnter alkalischer Lösung auf dem Wasserbade giebt dasselbe neben Benzoësäure eine *Säure*, welche indefs im freien Zustande bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte. Aus dem *Baryumsalz*, $C_9H_4O_5Ba . 2 H_2O$ (grofse hexagonale Tafeln), welches auch, da es schwerer löslich ist als das der Benzoësäure, zur Trennung

(1) Inauguraldissertation, Marburg 1881. — (2) JB. f. 1873, 479. — (3) Der Sache nach gehört die Abhandlung unter *Ketone (F.)*. — (4) J. pr. Chem. **35**, 461. — (5) Ber. 1881, 1896. — (6) JB. f. 1878, 400 f.

›n dieser zu benutzen ist, wird diese Säure in F[illegible] [illegible] all-
ählich erstarrenden Oeles gewonnen, die dar[illegible] [illegible] 177
ıd 197° flüssig wurde und aus Lösungsmitteln [illegible] [illegible] als
el abschied. Beim Erhitzen liefert letzteres [illegible]-
ʳdrid. Das *Silbersalz* ist ein weifser krystallı[illegible] [illegible]-
hlag, das *Kaliumsalz* zeigt feine weifse Nadeln, das *Kupfer-*
lz, $C_9H_4O_5Cu . Cu(OH)_2 . 6H_2O$, dicke blaue, leicht lösliche
rystalle. Vielleicht besitzt die Säure folgende Formel : C_6H_4
CO-COOH, -COOH].

Säuren der Fettreihe.

N. Menschutkin (1) hat Seine (2) Untersuchungen übe[illegible]
e *Aetherificirung* auf die *mehrbasischen Säuren* ausgedehnt. F[illegible]
is Isobutylsystem wurde gefunden bei

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Bernsteinsäure	42,94	[illegible]
Normale Pyroweinsäure . . .	50,21	[illegible]
Gewöhnliche Pyroweinsäure .	42,85	[illegible]

'ie Grenzen wie die Anfangsgeschwindigkeiten sind [illegible]
ıbedeutend höher als bei den einbasischen Säuren [illegible]
el Kohlenstoffatomen. Die Anfangsgeschwindigkeit [illegible]
er bei der primären Säure gröfser als bei der [illegible]
cundären, die Grenze dieselbe. Die tertiäre [illegible]
igt eine so kleine Anfangsgeschwindigkeit der [illegible]
ıfs sie nicht bestimmt werden konnte, nach [illegible]
'st 25 Proc. ätherificirt, die Grenze aber [illegible]
on *ungesättigten mehrbasischen Säuren* ergab [illegible]

	Anfangsgeschwindigkeit
Fumarsäure	32,69
Maleïnsäure	51,45
Citraconsäure	47,42
Mesaconsäure	35,88
Itaconsäure	27,97

(1) Ber. 1881, 2630. — (2) JB. f. 1880, [illegible]

Bei den drei letzteren Säuren ist die Grenze wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmbar. Die Ursache der Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure ist nach obigem Befunde in der verschiedenen Stellung der Carboxyle zu suchen; in der Citraconsäure ist ein Carboxyl in primärer Stellung anzunehmen. Die *Camphersäure* besitzt die Anfangsgeschwindigkeit 9,56; nach 504 Stunden sind erst 69,47 Proc. ätherificirt, nach 600 Stunden die Grenze (78,43 Proc.) erreicht, welche jedoch wegen Nichthomogenität des isobutylcamphers. Systems nicht die wahre ist. Die Camphersäure verhält sich demnach wie eine tertiäre Säure. *Hydrophtalsäure* zeigte die Anfangsgeschwindigkeit 21,86 und die (nach 240 Stunden erreichte) Grenze 73,44. Hiernach zu schliefsen ist die Hydrophtalsäure eine secundäre Säure, so dafs sich bei der Reduction der Phtalsäure die beiden Wasserstoffatome an die carboxylirten Kohlenstoffatome anlagern.

Derselbe (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den Einflufs der *Isomerie* der *Alkohole* und *Säuren* auf die Bildung der *zusammengesetzten Aether* in einer sehr ausführlichen Abhandlung vereinigt.

R. B. Warder (3) hat die *Geschwindigkeit der Verseifung* von Essigäther durch Natronlauge in der Art untersucht, dafs bekannte Volumina verdünnter Lösungen beider Substanzen von der Concentration u_o und v_o (wobei als Einheit der Concentration die Normallösung gilt) vermischt und nach Verlauf der Zeit t die jetzt vorhandenen Concentrationen u_t und v_t durch Titrirung des noch vorhandenen Aetznatrons mit Oxalsäure festgestellt wurden. Die Verseifungsgeschwindigkeit a ergiebt sich dann aus der Formel

$$a = \frac{\log\left(\frac{u_t + s}{u_t} \cdot \frac{u_0}{u_0 + s}\right)}{4343\ s_t},$$

in welcher $s = v - u$ ist. Ist $s = 0$, so wird $a = \frac{u_o - u_t}{u_o\ u_t\ t}$; ist s gegen u_o und u_t sehr klein, aber nicht ganz zu vernachlässigen, so ist

(1) Ann. chim. phys. [5] **23**, 14 bis 85. — (2) JB. f. 1879, 314; f. 1880, 600, 752 f., 816. — (3) Ber. 1881, 1361.

die Gleichung $a = \frac{u_o - u_t}{u_o\, u_t\, t} \cdot \frac{u_o + u_t}{u_o + u_t + 2s}$ anwendbar. a ist von der Temperatur abhängig und steigt von 1,42 für 3,6° bis 13,41 bei 37,7°. Die Temperaturgeschwindigkeitscurve stimmt sehr genau mit der gleichschenkeligen Hyperbel (7,5 + a)(62,5—t) = 521,4 überein.

A. Bartoli und G. Papasogli (1) beobachteten bei der Elektrolyse mit starken Strömen (1200 Daniell), daſs hierzu verwendete Anoden aus Graphit, Retortenkohle oder gut leitender Holzkohle allmählich zerfielen, während sich weniger Gas entwickelte als der Theorie entsprach. Die Kathode aus gleichem Material blieb unverändert. Wasser nimmt hierbei braune Färbung und saure Reaction an. In dem durch Zerfall der Kohle entstandenen schwarzen Pulver wurde die von Schulze (2) bei der Oxydation der Kohle beobachtete *Mellithsäure* und *Hydromellithsäure* gefunden. Dieselben Säuren entstanden durch Elektrolyse verdünnter Natronlauge unter gleichen Umständen.

E. Erlenmeyer (3) gelangt zu allgemeinen Schluſsfolgerungen bezüglich des Verhaltens der *halogenisirten* und *hydroxylirten Säuren,* welche sich auszüglich nicht wiedergeben lassen. Aus der vermutheten und alsdann (4) bestätigten Identität der *Bromacrylsäure* aus α-Dibrompropionsäure und aus α-β-Dibrompropionsäure schlieſst Er, daſs diese Bromacrylsäure die α-Säure CH_2=CBr-CO_2H ist. Im Gegensatz zu der Ansicht von Mauthner und Suida (5) erhält dann die aus jener entstehende *Tribrompropionsäure* die Formel CH_2Br-CBr_2-CO_2H und die *Dibromacrylsäure* CHBr=CBr·CO_2H.

C. Hell (6) macht in Veranlassung einer Notiz von G. Schacherl (7), in welcher Derselbe angiebt, durch Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäureäthyläther (174 g) mit 2 Mol. Brom (320 g) im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° *Monobrom-*

(1) Gazz. chim. ital. 11, 236 aus Nuovo cimento [3] 1880; Ber. 1881, 2241 (Ausz.). — (2) JB. f. 1871, 649. — (3) Ber. 1881, 1318. — (4) Daselbst, 1867. — (5) Dieser JB., weiter unten. — (6) Ber. 1881, 891. — (7) Daselbst, 637.

bernsteinsäure (85 g) und *Dibrombernsteinsäure* (80 g) neben geringen Mengen von Bernsteinsäure erhalten zu haben, eine vorläufige Mittheilung über eine in Gemeinschaft mit Gantter ausgearbeitete Methode zur Bromirung zweibasischer Säuren, welche darauf beruht, dafs Säureanhydride und Säurebromide viel leichter durch Brom substituirt werden als die Säuren selbst. Es handelt sich also darum, das Säurehydrat in passender Form in das Anhydrid resp. Bromid überzuführen. Zu diesem Zwecke wird die fein gepulverte und getrocknete Säure mit soviel amorphem Phosphor (an dessen Stelle auch Schwefel oder Schwefelkohlenstoff oder wahrscheinlich jeder, die Bildung von Anhydrid oder Bromid vermittelnde Körper verwendet werden kann) zusammengebracht, als nach der Gleichung $2\,C_nH_{2n}(COOH)_2 + PBr_5 = 2\,C_nH_{2n}(COBr)_2 + PO(OH)_3 + HBr$ erforderlich, dann das nöthige Brom langsam zugetropft und hierauf im verschlossenen Gefäfs einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Auch die Hälfte der obigen Phosphormenge genügt für die Reaction; es scheint, dafs die Phosphormenge von Einflufs auf die Anzahl der eintretenden Bromatome ist: so entsteht aus Bernsteinsäure durch mehr Phosphor vorzugsweise Dibrom-, bei weniger Phosphor Monobrombernsteinsäure.

J. Bredt (1) hat die Einwirkung der *Salpetersäure* auf *Fettsäuren*, welche die *Isopropylgruppe* enthalten, untersucht. Dafs *Isocapronsäure* hierdurch in *Isocaprolactonsäure*, $(CH_3, COOH)\!=\!CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO$, übergeführt wird, ist bereits angegeben (2). Ein weitere Veränderung erleidet diese Säure beim Kochen selbst mit rauchender Salpetersäure nicht. *Isovaleriansäure* ist bereits von Dessaignes (3) mit Salpetersäure behandelt worden. Die von Letzterem beschriebenen Producte erhielt auch Bredt, fand jedoch, dafs die von Dessaignes nicht näher untersuchte zerfliefsliche stickstofffreie Säure das Hauptproduct uud zwar *Methyloxybernsteinsäure*, $C_5H_8O_5$, ist. Dieselbe wird aus dem Reactionsproduct, welches nach dem

(1) Ber. 1881, 1780. — (2) Dieser JB. weiter unten. — (3) JB. f. 1851, 439.

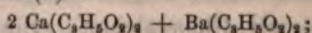
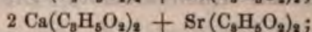
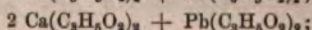
Eindampfen einen gelben, stark sauren Syrup darstellt, mit Hülfe des *Kalksalzes*, $C_5H_6O_5Ca + 1^1/_2 H_2O$, isolirt, welches sich beim Kochen seiner Lösung als fast unlösliches Pulver abscheidet. Das Salz verliert bei 100° 1 H_2O, den Rest bei 170°. Durch Zersetzung des Kalksalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde die freie Säure als krystallinisch erstarrende, bei 106° schmelzende Masse erhalten. Nach ihrer Bildung müfste sie mit der α-Methyloxybernsteinsäure von Morris (1) identisch sein. Eine Lactonsäure bildet sie nicht. *Isobuttersäure* lieferte, mit Salpetersäure behandelt, keine zweibasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, vielleicht weil in ihr an das tertiäre Kohlenstoffatom schon ein Carboxyl gebunden ist. Bernsteinsäure entstand aus keiner der untersuchten isopropylhaltigen Säuren, die sich dadurch wesentlich von den normalen Fettsäuren unterscheiden.

Ad. Lieben (2) hat in weiterer Verfolgung einer gemeinschaftlich mit Janecek gemachten Beobachtung (3), wonach *Fettsäuren mit Chlorcalcium* krystallisirbare Verbindungen eingehen, nunmehr die Verbindungen der *Buttersäure mit Chlorcalcium* ausführlich untersucht. Dieselben sind äufserst hygroskopisch; sie können von anhängender Mutterlauge nur durch Auswaschen mit kleinen Mengen Buttersäure bei möglichst niedriger Temperatur befreit werden und können weder durch Wärme, noch über Kalk, sondern nur durch nicht zu (etwa zwei Tage) langes Verweilen neben Schwefelsäure auf vorher getrockneten porösen Platten getrocknet werden. Lieben beschreibt drei verschiedene krystallisirte Verbindungen. 1) $CaCl_2 + 2 C_4H_8O_2 + 2 H_2O$, bildet sich nach längerer Zeit in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen, die eine Lösung von Chlorcalcium in reiner wasserfreier Buttersäure enthalten (eine solche Lösung wird hergestellt durch längeres Digeriren bei höchstens 40° von Buttersäure mit Chlorcalcium). Sie kann in diesem

(1) JB. f. 1880, 813. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 1255; Monatsh. f. Chem. 1, 919. — (3) In der JB. f. 1877, 721 angeführten Abhandlung.

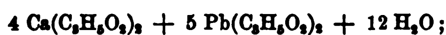
Falle nur durch Anziehung der Luftfeuchtigkeit entstanden sein, da sie sich beim Aufbewahren der Flaschen im Exsiccator nicht bildet. Man erhält sie ferner als krystallinischen Niederschlag bei Zusatz von sehr wenig Wasser zu der genannten Lösung (3 ccm auf 70 ccm); setzt man eine etwas gröfsere Wassermenge zu, so verwandelt sich der anfangs voluminöse Niederschlag in ein grob krystallisirtes schweres Pulver, ein Gemenge obiger Verbindung mit einem Hydrat des Chlorcalciums. Auf weiteren Wasserzusatz verschwindet auch dieser Niederschlag und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, von denen die obere wesentlich aus Buttersäure, die untere aus Chlorcalciumlösung besteht. 2) Durch Verdunstenlassen der Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure über Schwefelsäure und Kalk bilden sich Krystalle von der Formel $CaCl_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4 C_4H_8O_2$, indem durch die Buttersäure ein Theil des Chlorcalciums zersetzt und Chlorwasserstoff verflüchtigt wird. 3) Die wasserfreie Verbindung $CaCl_2 + C_4H_8O_2$ bildet sich aus der ersten durch längeres (mehrmonatliches) Verweilen über Schwefelsäure oder über Kalk und Chlorcalcium. Sie entsteht demnach durch Entweichen des Wassers und der Hälfte der Buttersäure, welche beim Trocknen über Schwefelsäure von letzterer sehr begierig aufgenommen wird. Diese Verbindung enthält bisweilen kleine Mengen von Calciumbutyrat, welche offenbar durch einen secundären Procefs entstanden sind.

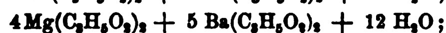
A. Fitz hat in Gemeinschaft mit F. Sansoni (1) eine Reihe von *Doppelsalzen niederer Fettsäuren* ausführlich beschrieben und dabei einige frühere Angaben berichtigt. *I. Doppelsalze einer Säure.* a. *Propionsäure* bildet zwei Gruppen von Doppelsalzen. 1. Die Componenten sind in dem Molekularverhältnifs 2 : 1 vorhanden : hierhin gehören die drei schon beschriebenen Salze (2) :


$$2\ Ca(C_3H_5O_2)_2 + Ba(C_3H_5O_2)_2;$$

$$2\ Ca(C_3H_5O_2)_2 + Sr(C_3H_5O_2)_2;$$

$$2\ Ca(C_3H_5O_2)_2 + Pb(C_3H_5O_2)_2;$$

(1) Ber. 1881, 1084; ausführlicher Zeitschr. Kryst. 6, 67. — (2) JB. f. 1880, 762.

von denen das erste regulär, die beiden andern tetragonal krystallisiren (das Bleidoppelsalz bildet sich nur, wenn beide Salze im Verhältnifs 2 : 1 angewendet werden). Sie sind jedoch unter sich isodimorph, wie daraus hervorgeht, dafs isomorphe Mischungen des Baryum- und Bleidoppelsalzes existiren; indessen findet beim Uebergang vom regulären zum tetragonalen System ein Sprung statt, insofern die regulären Krystalle einen Maximalbleigehalt von 4,5 Proc., die tetragonalen einen Minimalbleigehalt von 13,4 Proc. besitzen. Der Einflufs der verschiedenen Mischungsverhältnisse auf Axenverhältnifs und Brechungsexponent ist eingehend untersucht. 2. Die Componenten sind im Molekularverhältnifs 4 : 5 vorhanden; hierhin gehören :


$4\,Ca(C_3H_5O_2)_2 + 5\,Pb(C_3H_5O_2)_2 + 12\,H_2O$;


$4\,Mg(C_3H_5O_2)_2 + 5\,Ba(C_3H_5O_2)_2 + 12\,H_2O$;


$4\,Mg(C_3H_5O_2)_2 + 5\,Pb(C_3H_5O_2)_2 + 12\,H_2O$.

Das erste dieser Doppelsalze bildet sich in Lösungen, welche die beiden Salze ungefähr im obigen Verhältnifs enthalten. Es krystallisirt regulär, tetraëdrisch-hemiëdrisch, in kleinen glänzenden Combinationen von Hexaëder, Dodekaëder und einem Tetraëder. Die beiden anderen Salze sind früher (1) irrthümlich als $Mg(C_3H_5O_2)_2 + Ba(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ und $Mg(C_3H_5O_2)_2 + Pb(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ beschrieben worden. b. *Normale Buttersäure* bildet nur das schon beschriebene Doppelsalz $2\,Ca(C_4H_7O_2)_2 + Ba(C_4H_7O_2)_2$. Das daselbst angeführte Calcium-Bleisalz gehört nicht der Buttersäure an. II. *Doppelsalze zweier Fettsäuren.* Die hierher gehörigen Salze : 1. *ameisens. und essigs. Natrium*, 2. *propions. und essigs. Baryum* sind bereits (1) (2) kurz beschrieben. Das letztere Salz hat nach Messungen von Fock das Axenverhältnifs a : b : c = 0,9551 : 1 : 0,8997; β = 86°37′. Winkel m : m = 87°18′, d : d = 83°51′, d : a = 87°29′ (die Flächenbezeichnung ist dieselbe wie beim propion-essigs. Baryt). III. Ein *Doppelsalz von butters. Calcium und propions. Blei* $4\,Ca(C_4H_7O_2)_2 + 5\,Pb(C_3H_5O_2)_2 + 12\,H_2O$ (also analog der obigen zweiten Gruppe) krystallisirt

(1) JB. f. 1880, 762. — (2) JB. f. 1879, 604.

aus den vermischten Lösungen der Componenten in bis zollgrofsen, prachtvoll glänzenden und wasserhellen Krystallen des regulären Systems, Combinationen des Würfels mit dem Dodekaëder und dem Pyramidentetraëder (112) = $\frac{2O2}{2}$.

F. Tiemann (1) hat gefunden, dafs Seine (2) Methode zur *Darstellung* von *Amidosäuren* ganz allgemein auf die Aldehyde und Ketone der fetten und aromatischen Reihe anwendbar ist. Die Cyanhydrine derselben werden entweder durch Digestion mit 20- bis 30 procentiger Blausäure bei 100° oder darüber dargestellt, oder nach der Methode von Urech (3). Sie tauschen beim Digeriren mit alkoholischem Ammoniak, zuletzt bei 100°, mit gröfster Leichtigkeit ihr Hydroxyl gegen Amid aus. Die so gebildeten Amidonitrile werden durch Vermischen mit concentrirter Salzsäure in Amidosäureamide, diese durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Amidosäuren verwandelt. Die in Wasser unlöslichen Amidosäuren werden nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure durch Ammoniak gefällt, die Chlorhydrate der in Wasser löslichen zunächst durch Alkohol vom Salmiak getrennt, dann mit Silberoxyd und Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Die Reactionen verlaufen fast vollständig ohne Bildung von Condensationsproducten und geben bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an Amidosäure. Die in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen auf diesem Wege dargestellten Verbindungen sind an den betreffenden Stellen beschrieben.

A. W. Hofmann (4) untersuchte die Einwirkung des *Broms* in alkalischer Lösung auf *Amide*. *Acetamid* löst sich in Brom ohne Veränderung, auf Zusatz von Alkali tritt eine Reaction ein unter Bildung von *Methylacetylharnstoff* : $2\,C_2H_5NO + NaOBr = C_4H_8N_2O_2 + H_2O + NaBr$. Zur Darstellung löst man 2 Mol. Acetamid (100 g) in 1 Mol. Brom (135 g), fügt zu der abgekühlten Lösung etwa 10 procentige Alkalilösung bis

(1) Ber. 1881, 1957. — (2) JB. f. 1880, 835. — (3) JB. f. 1872, 457. — (4) Ber. 1881, 2725.

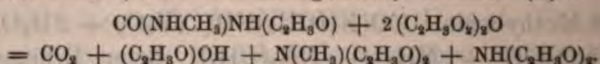
sie gelb geworden, erwärmt nun gelinde und fährt mit dem Alkalizusatz fort, bis die beim Erwärmen roth gewordene Flüssigkeit wieder gelb gefärbt ist und sich beim Stehen nicht mehr röthet. Die entfärbte, eventuell concentrirte Lösung scheidet die neue Verbindung in grofsen, farblosen, prismatischen Krystallen aus (Ausbeute bis 80 Proc. des Acetamids). Sie ist in kaltem Wasser mäfsig, in heifsem reichlich löslich, weniger in Alkohol und Aether, von neutraler Reaction. Schmelzpunkt 180°. Die wässerige Lösung bleibt beim Kochen unverändert, zersetzt sich aber bei 150° in Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin : $CO(NHCH_3)NH(C_2H_3O) + 2H_2O = CO_2 + (C_2H_3O)OH + NH_3 + NH_2(CH_3)$. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt eine complicirte Zersetzung ein. Zuerst entwickelt sich der stechende Geruch des *Methylcyanats*, das durch Ueberführung in Methylharnstoff identificirt wurde; bei fortgesetztem Erhitzen wird ein Destillat von *Acetamid* (1) und *Methylacetamid* $NH(CH_3)(C_2H_3O)$ erhalten, die sich nur unvollkommen durch Fractioniren trennen lassen :

1. $CO(NHCH_3)NH(C_2H_3O) = CH_3CNO + NH_2(C_2H_3O)$;
2. $CO(NHCH_3)NH(C_2H_3O) = HCNO + NH(CH_3)(C_2H_3O)$.

Zur Identificirung wurde *Methylacetamid* durch Erhitzen von Essigäther mit Methylamin auf 150° dargestellt; es bildete lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 28° und Siedepunkt 200°. Aufserdem bildet sich ein Sublimat, das nach der Entfernung von kohlens. Ammoniak und Methylamin durch kaltes Wasser aus *Dimethylcyanursäure* $(CH_3)_2HC_3N_3O_3$ mit etwas beigemischtem *Trimethylcyanurat* besteht. Beide sind durch Behandlung mit verdünntem Alkali nur unvollkommen zu trennen; die aus ihrem schwer löslichen, gut krystallisirenden Silbersalz abgeschiedene *Dimethylcyanursäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, bei 222° schmelzenden Nadeln, welche beim Erwärmen Methylcyanat entwickeln und mit Alkalien Methylamin und Ammoniak liefern. Ihre Salze sind wenig beständig; das violette, schön krystallisirte *Kupfersalz* fällt aus der ammonia-

(1) Dasselbe schmilzt bei 82 bis 83° und erstarrt bei circa 50°.

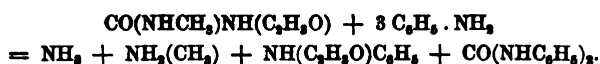
kalischen Lösung der Säure durch Kupfersulfat und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in ein basisches grünes Salz. Die Bildung der beiden Cyanursäurederivate ist durch Polymerisirung des Methylcyanats resp. Verbindung mit Cyansäure zu deuten. — Eine Lösung von Methylacetylharnstoff in Essigsäureanhydrid entwickelt beim Kochen merkliche Mengen von Methylcyanat, dann reichlich Kohlensäure. Wird das Product nach 10 stündigem Sieden am Rückflufskühler destillirt, so wird ein durch Fractioniren trennbares Gemenge von *Methyldiacetamid* und *Diacetamid* (über 210⁰ übergehend) erhalten (1) :



$$CO(NHCH_3)NH(C_2H_3O) + 2(C_2H_3O_2)_2O$$
$$= CO_2 + (C_2H_3O)OH + N(CH_3)(C_2H_3O)_2 + NH(C_2H_3O)_2.$$

Das *Methyldiacetamid* ist eine bei 192⁰ siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche bei der Behandlung mit Salzsäure Methylamin und Essigsäure, bei der Behandlung mit Anilin Methylacetamid und Acetanilid liefert. Das *Diacetamid* besitzt, früheren (2) Angaben entgegen, vollkommen neutrale Reaction, schmilzt bei 82⁰ und erstarrt bei 70⁰; in Aether und Ligroïn ist es weit leichter löslich als Acetamid. — Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Methylacetylharnstoff bei gelindem Erwärmen in Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure, Essigsäure und *Disulfometholsäure*, concentrirte Salzsäure in Essigsäure und *Methylharnstoff* (Schmelzpunkt 100 bis 101⁰), ebenso concentrirte Salpetersäure, welche sogleich salpeters. Methylharnstoff erzeugt. Der Methylharnstoff gab bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid den oben beschriebenen Methylacetylharnstoff. Durch Erwärmen mit Alkalien wird letzterer glatt in Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin gespalten; aus 20 g Acetamid wurden 9,8 g salzs. Methylamin (= 85,6 Proc. der theoretischen Menge) erhalten, so dafs sich die Methode zur *Darstellung des Methylamins* empfiehlt. — Beim Kochen mit Anilin liefert der Methylacetylharnstoff Ammoniak, Methylamin, Acetanilid und Diphenylharnstoff :

(1) *Harnstoff* liefert bei längerer Digestion mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge von *Acetamid* und *Diacetamid*. — (2) JB. f. 1869, 603.



$$CO(NHCH_3)NH(C_2H_3O) + 3\,C_6H_5 . NH_2$$
$$= NH_3 + NH_2(CH_3) + NH(C_2H_3O)C_6H_5 + CO(NHC_6H_5)_2.$$

Nach L. Legler (1) ist die sogenannte *Aether-* oder *Lampensäure* kein Gemisch, sondern eine bestimmte chemische Verbindung, die unter Umständen in prachtvollen langen Nadeln krystallisirt und in dieser Form sehr beständig, wenig flüchtig ist. Mit verschiedenen Agentien zerfällt sie nach ganz verschiedenen Richtungen, so mit *Aetzalkalien* in Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Wasserstoff; mit *Ammoniak* in Formaldehyd, welcher gröfstentheils Hexamethylenamin bildet, Sauerstoff (activ) und wenig Wasserstoff; mit *Ammoniak* behandelt, dann angesäuert, besitzt sie alle Reactionen des Ozons resp. Wasserstoffhyperoxyds; mit *Bleiacetat* und *Ammoniak* giebt sie gewöhnlichen und activen Sauerstoff (welcher eine höhere Oxydationsstufe des Bleis bildet), wenig Wasserstoff und die Bleisalze der vorher erwähnten Säuren; mit *Bleioxyd* Knallgas u. s. w.

Lorin (2) beschreibt eine Reihe von Versuchen, aus denen hervorgeht, dafs bei der Darstellung von *Ameisensäure* aus Oxalsäure und Glycerin die Quantität des letzteren sehr vermindert werden kann ohne Beeinträchtigung der Ausbeute. Selbst durch Erhitzen reiner trockener Oxalsäure wurde bei Anwendung einer sehr kleinen Menge (1 g) $^2/_3$ der äquivalenten Menge Ameisensäure erhalten (gemäfs der Gleichung $C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2$). Lorin kommt zu dem Schlufs, dafs bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin die Aetherificirung der Ameisensäure und Oxalsäure eine secundäre Erscheinung sei.

J. Riban (3) hat die *Zersetzung ameisens. Salze* beim Erhitzen in luftleeren Röhren mit Wasser auf 175° untersucht. Zuerst wurden 10 ccm einer 2 procentigen Ameisensäure 24 Stunden erhitzt und hierbei 0,35 ccm CO_2, 0,39 ccm H und 1,18 ccm CO erhalten. Die Salzlösungen waren 5 procentig, 10 ccm gaben bei der näher angegebenen Erhitzungszeit folgende Resultate :

(1) Ber. 1881, 602. — (2) Compt. rend. **93**, 1143. — (3) Compt. rend. **93**, 1023.

Metall	Kalium	Natrium	Ammonium	Baryum	Calcium	Magnesium	Mangan	Ferro	Kobalt	Nickel	Zink	Stanno	Blei	Kupfer	Mercuri	Silber
Stunden	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	75	72	98	96
CO_2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2	1,1	30,9	68,9	90,0	52,3	31,9	91,6	26,3	42,5
H	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,3	0,3	1,3	27,4	24,0	105,5	52,7	72,3	48,7	0,5	19,3
CO	0,0	0,0	4,4	0,0	1,7	3,1	0,7	1,7	1,9	4,7	1,6	1,0	?	0,0	0,5	0,2

Die Salze der Alkalimetalle und des Baryums erleiden demnach keine, das Ammoniumsalz eine geringe Zersetzung (die fehlende Kohlensäure findet sich hier als Carbonat). Aus dem Mangansalz wird weifses Manganoxydul, aus dem Ferrosalz schwarzes Eisenoxydul (theilweise magnetisch), aus dem Kobaltsalz und Nickelsalz rosafarbenes Kobaltoxydul und wasserfreies Nickeloxydul, daneben jedoch erhebliche Mengen von metallischem Kobalt und Nickel (daher das minus an Wasserstoff) ausgeschieden. Das Zinksalz wird vollständig zersetzt, unter Abscheidung eines krystallisirten, sehr basischen Carbonats. Das Stannosalz zerfällt unter Ausscheidung von reinem schwarzem Zinnoxydul, es findet keine secundäre Reaction statt und daher erscheinen Kohlensäure und Wasserstoff genau im Verhältnifs 1 : 1. Aus der Bleisalzlösung scheidet sich neutrales Bleicarbonat in den rhombischen, denen der natürlichen gleichen Prismen aus; die Zersetzung verläuft hier nach der Gleichung $(CHO_2)_2Pb + H_2O = PbCO_3 + CO_2 + 2H_2$. — In einer zweiten Abhandlung bespricht Riban (1) noch specieller die Zersetzung der *Formiate* von *Kupfer*, *Quecksilber* und *Silber*. Eine Lösung des ersteren Salzes zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines hellgrünen *basischen Salzes* von der Formel $(CHO_2)_2Cu, 2Cu(OH)_2$; bei fortgesetztem Kochen wird auch dieses langsam zersetzt, unter Entweichen von Kohlensäure und Abscheidung von Kupferoxydul. Dieselbe Zersetzung findet

(1) Compt. rend. **93**, 1082.

eeren, 200 Stunden auf 100° erhitzten Rohr statt und ; nach der Gleichung $2(CHO_2)_2Cu + H_2O = CO_2$ O + $3CH_2O_2$; außerdem bilden sich Spuren von metal- Kupfer und Wasserstoff (2 bis 4 Proc. des Gasvolums). Erhitzen des ameisens. Kupfers auf 175° sind die Pro- ccm? *S.*) verschiedene, je nach der Versuchsdauer:

dauer	1^h	3^h	9^h	24^h	36^h	49^h	72^h	99^h	119^h
ure	27,0	40,7	76,7	82,1	91,4	92,0	91,6	90,9	89,6
off	5,3	19,9	52,7	57,7	59,8	57,6	48,7	48,5	48,4.

ocefs verläuft also zunächst so wie bei 100°, dann zer- las Kupferoxydul durch Contactwirkung (1) die freie nsäure, nach der Gleichung $CO_2 + Cu_2O + 3CH_2O_2$ $O_2 + Cu_2O + 3H_2$, so dafs am Ende dieser Phase auf CO_2 3 Vol. H kommen. Nunmehr wird das bis dahin nveränderte Kupferoxydul durch den Wasserstoff zu reducirt, so dafs schliefslich entsprechend der Gleichung: $+ Cu_2O + 3H_2 = 4CO_2 + 2Cu + 2H_2 + H_2O$ auf CO_2 2 Vol. H kommen. Das bei diesen Reactionen ge- Kupferoxydul erscheint in glänzenden, cochenillefarbenen n und Oktaëdern, das Kupfer in scheinbaren quadrati- (in Wirklichkeit dem regulären System angehörenden) n mit vierseitig pyramidaler Endigung. Die Zersetzung *curiformiates* ist bekannt, sie verläuft nach der Gleichung $)_2Hg = CO_2 + CH_2O_2 + Hg$ und ist die einzige, die ohne klung von Wasserstoff vor sich geht, jedenfalls in Folge ssigkeit des Quecksilbers. Das metallische Silber ist n (was wiederum durch verschiedene Versuche festgestellt fähig, schon bei 100° verdünnte Ameisensäure in Kohlen- nd Wasserstoff zu zerfallen, so dafs die Zersetzung des *Silber-*

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs krystallisirtes cydul eine verdünnte Ameisensäurelösung innerhalb 24 Stunden voll- in Kohlensäure und Wasserstoff spaltet, während es selbst fast un- t bleibt, und ferner, dafs Wasserstoff durch Kupferoxydul im ge- en Rohr bei 175° vollständig unter Bildung von Kupfer absorbirt

formiats (resp. einer Mischung von Silbersulfat und Natriumformiat) in zwei Phasen verläuft : 1) $2\,CHO_2Ag = CO_2 + CH_2O_2 + 2\,Ag$; 2) $CO_2 + CH_2O_2 + 2\,Ag = 2\,CO_2 + H_2 + 2\,Ag$.

Berthelot (1) bespricht die vorstehende Abhandlung von *thermochemischem* Gesichtspunkt.

Shadwell (2) beschrieb die Krystallform des *Baryumacetats* $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$ als asymmetrisch. a : b : c = 0,9394 : 1 0,6522. $\alpha = 74°46'$, $\beta = 107°31'$, $\gamma = 109°40'$. Beobachtete Formen : a = (100) $\infty\bar{P}\infty$, b = (010) $\infty\breve{P}\infty$, n = $(2\bar{1}0)$ $\infty{'}\bar{P}2$, m = $(1\bar{1}0)$ $\infty{'}P$, p = $(1\bar{2}0)$ $\infty{'}\breve{P}2$, c = (001) 0P, q = (011) ${,}\breve{P}{'}\infty$, o = $(\bar{1}12)$ $^1/_2\,{,}P$. Die Ausbildung ist dünn prismatisch nach der Verticalaxe. Winkel a : c = 76°28', c : b' = 79°39', a : b = 73°45', n : a = 27°7', q : b = 63°58'. Vollkommen spaltbar nach a.

J. Riban (3) hat das Verhalten der *essigsauren Salze* beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen genau unter denselben Bedingungen wie das der ameisensauren (4) untersucht. Im Allgemeinen sind die Acetate viel beständiger, die Zersetzung beschränkt sich, soweit sie überhaupt eintritt, auf eine partielle Spaltung in Säure und Metalloxyd; sonstige Producte entstehen durch secundäre Processe. In keinem Falle bildete sich Methan. Die Acetate von *Mangan, Kobalt* und *Nickel* erleiden schon nach 4 bis 5 Stunden Zersetzung, jedoch selbst nach 70 Stunden keine vollständige; weifses Manganoxydul scheidet sich nur sehr spärlich, Kobalt- und Nickeloxydul reichlich aus. *Ferroacetat* wird nur zu einem kleinen Theile zersetzt; das ausgeschiedene Oxydul oxydirt sich zum Theil auf Kosten des Wassers zu schwarzem magnetischem Oxyd, wodurch sich die schwache Wasserstoffentwicklung (2 bis 5 ccm) erklärt. *Zinkacetat* scheidet wasserfreies amorphes Zinkoxyd aus und scheint unter den Metallen der Magnesiumgruppe das unbeständigste Salz zu sein. *Uranacetat* (2 procentige Lösung) giebt nach 100 Stunden hexagonale Prismen oder Tafeln von Uranoxyd, U_2O_3, $2\,H_2O$. *Neu-*

(1) Compt. rend. **93**, 1051. — (2) Zeitschr. Kryst. **5**, 312. — (3) Compt. rend. **93**, 1140. — (4) Dieser JB. 665.

les Bleiacetat zeigt nur Spuren von Zersetzung, *dreibasisches* rd zerlegt unter Abscheidung von weifsem Bleioxyd. 5procentige *Kupferacetatlösung* wird durch 70- bis 100stündiges Ertzen unter Abscheidung von krystallisirtem Kupferoxydul zertzt; die entwickelte Kohlensäure enthielt 2 bis 5 Procent 'asserstoff. Ebenso wird Kupferoxyd durch längeres Kochen it Essigsäure in Kupferoxydul verwandelt. *Mercuri-* und *Silracetat* werden durch anhaltendes Kochen unter Abscheidung n Metall zersetzt.

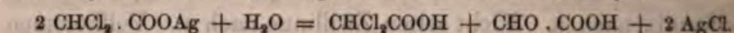
C. Bodewig (1) beschrieb die Krystallform der nachhenden Verbindungen. *Acetamid* krystallisirt rhomboëdrisch, : c = 1 : 0,5887. Beobachtete Formen p = ∞P2 (2$\bar{1}\bar{1}$0), = R (10$\bar{1}$1). Winkel r : r = 58°15,5'. Nicht spaltbar, opch negativ. Bildet aus Alkohol kurze dicke Prismen, aus alholischer Lösung durch aufgeschichteten Aether abgeschieden nge dünne Prismen. *Monochloracetamid* krystallisirt monommetrisch, a : b : c = 1,4460 : 1 : 3,9865, β = 81°11'. Beachtete Flächen c = 0P (001), m = ∞P (110), a = ∞P∞ 00), r = + P∞ ($\bar{1}$01), selten l = — P∞ (101) und q = ½ ∞ (012). Meist tafelförmig nach c. Winkel m : m = 69°57,5', : m = 84°57,5', c : r = 101°58'. Keine nachweisbare Spaltrkeit. Ebene der optischen Axen ∞P∞ (010). *Dichloretamid* krystallisirt monosymmetrisch, a : b : c = 1,6468 : 1 : ?, = 51°29'. Flächen a = ∞P∞ (100), m = ∞P (110), = 0P (001). Winkel a : c = 51°29', m : m = 68°40'. Keine chweisbare Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen ist P∞ (010). Krystalle langprismatisch. *Trichloracetamid*· rystallsystem monosymmetrisch, a : b : c = 1,7485 : 1 : 0,8490, = 78°36'. Combination c = 0P (001), r = — P∞ (101), = ∞P (110), a = ∞P∞ (100). Winkel a : r = 55°7,5', : m = 60°32,5', m' : c = 95°43'. Krystalle langprismatisch, felförmig nach a. Nicht selten Zwillinge nach a. Vollkommen altbar nach a. Ebene der optischen Axen ist ∞P∞ (010).

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 554.

Mittellinie fast normal zu a und negativ. Winkel der optischen Axen in Oel für Na = 164°.

F. W. Clarke und M. E. Owens (1) haben Ihre (2) Untersuchung über *Uransalze* der *substituirten Essigsäuren* auch an dem unten angegebenen Orte mitgetheilt.

H. Beckurts und R. Otto (3) haben im Anschluſs an Ihre (4) Untersuchung über das Verhalten der α-Dichlorpropionsäure gegen Silberoxyd das Verhalten der *Silbersalze* der *gechlorten Essigsäuren* studirt. *Monochloressigs. Silber* kann ohne nennenswerthe Zersetzung aus heiſsem Wasser umkrystallisirt werden und scheidet sich aus der heiſs gesättigten Lösung in glänzenden, sich am Lichte rasch schwärzenden Schüppchen aus. Bei tagelangem Erhitzen scheidet die Lösung alles Silber als Chlorsilber ab und enthält dann *Glycolsäure*. Viel schneller (in wenigen Stunden) verläuft dieselbe Zersetzung beim Erhitzen des Salzes mit ganz wenig Wasser, am besten des breiförmig ausgeschiedenen Salzes und bietet eine bequeme Methode zur Darstellung von Glycolsäure. Das trockene Salz zersetzt sich bei 70 bis 80° unter lebhafter Verpuffung in Chlorsilber und *Glycolid* (5). *Dichloressigs. Silber* bildet, aus heiſsem Wasser umkrystallisirt (wobei es eine etwas stärkere Zersetzung als das Monochloracetat erleidet) weiſse, in kaltem Wasser schwer lösliche, am Lichte sich schnell schwärzende Prismen. Durch Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge wird es innerhalb weniger Stunden vollständig zersetzt, unter Abscheidung von Chlorsilber und etwas metallischem Silber und Entweichen geringer Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Lösung enthält nahezu äquivalente Mengen von *Glyoxylsäure* und regenerirter *Dichloressigsäure*, welche sich durch Behandlung der Kaliumsalze mit absolutem Alkohol leicht trennen lassen (nur das dichloressigs. Salz ist hierin löslich) :



$$2\,CHCl_2.COOAg + H_2O = CHCl_2COOH + CHO.COOH + 2\,AgCl$$

(1) Ber. 1881, 35. — (2) JB. f. 1880, 764. — (3) Ber. 1881, 576. — (4) JB. f. 1877, 698. — (5) Dieses wurde nicht als solches, sondern durch Ueberführung in Glycolsäure und Glycolamid nachgewiesen.

Vielleicht entsteht intermediär Chlorglycolsäure, CHCl(OH).COOH. Andere Salze der Dichloressigsäure mit weit positiveren Metallen werden viel langsamer zersetzt, so dafs die durch die Unlöslichkeit des Chlorsilbers eintretende Störung des Gleichgewichts von wesentlichem Einflufs ist. Beim Erhitzen einer Lösung von Dichloressigsäure (100 g im Liter enthaltend) mit 2 Aeq. NaOH oder $Ba(OH)_2$ auf 100° waren zersetzt :

	bei NaOH	bei $Ba(OH)_2$
nach 1/2 Stunde	4,87 Proc.	1,88
„ 1 „	6,809 „	2,75
„ 2 „	10,52 „	4,988
„ 5 „	41,16 „	11,69.

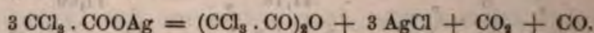
Von derselben Säurelösung, für sich im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, waren zersetzt :

nach	5	10	18	20	40	60	100 Stunden
	1,303	1,82	2,11	4,02	7,06	9,40	12,40 Proc.

Beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit Silberoxyd (je 1 Mol.) bleibt viel Säure unzersetzt, nur wenig Glyoxylsäure wird gebildet, der Rest zu Kohlensäure oxydirt; der Niederschlag enthält dementsprechend aufser Chlorsilber viel Silber. *Dibromessigs. Silber* verhält sich beim Erhitzen mit wenig Wasser genau wie das Dichloracetat; die Angabe von Perkin und Duppa (1), dafs hierbei Bromglycolsäure entstehe, ist wahrscheinlich auf Verwechselung mit dem procentisch gleich zusammengesetzten Gemenge von Dibromessigsäure und Glyoxylsäure zurückzuführen. *Trockenes dichloressigs. Silber* zersetzt sich bei etwa 80° unter sehr lebhafter Reaction und Entweichen von Kohlensäure und Kohlenoxyd wesentlich in Chlorsilber und eine Verbindung, welche nach ihrem Verhalten, insbesondere gegen kalten Alkohol, durch welchen sofort Dichloressigäther gebildet wird, nicht als Monochlorglycolid, sondern als ein *gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure* und *Glyoxylsäure*, $CHCl_2.CO.O.CO.CHO$, zu betrachten ist; sie zersetzt sich schon beim Verdunsten der (wasserhaltigen) ätherischen Lösung

(1) JB. f. 1868, 524.

in die genannten Säuren. *Trichloressigs. Silber* wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (wobei es sich partiell zersetzt) in weifsen, an der Luft (?) sich schnell schwärzenden Prismen erhalten. Durch Kochen mit einer kleinen Menge Wasser wird es sehr schnell völlig zersetzt in Chlorsilber, Chloroform, Kohlensäure, Kohlenoxyd und freie Trichloressigsäure. Auch eine wässerige Lösung von freier Trichloressigsäure wird durch Kochen schnell in Chloroform und Kohlensäure gespalten. *Trockenes* Silbertrichloracetat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen in Chlorsilber, Kohlensäure, Kohlenoxyd und *Trichloressigsäureanhydrid* :



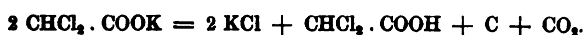
$$3\,CCl_3 . COOAg = (CCl_3 . CO)_2O + 3\,AgCl + CO_2 + CO.$$

P. J. Meyer (1) hat die Einwirkung von *Fünffach-Schwefelphosphor* auf *Mono-* und *Dichloressigäther* untersucht. Während Schwefelphosphor auf die freien Säuren kaum einwirkt, entsteht bei drei- bis vierstündigem Erhitzen der Aether mit demselben auf 120 bis 140° resp. 160 bis 180° Mono- resp. Dichlorthiacetsäureäther. Der *Monochlorthiacetsäureäther*, $CH_2Cl\text{-}COSC_2H_5$, ist ein dunkelgelbes, bei 166 bis 167° siedendes Oel von scharfem Geruch, welches sich gegen Wasser und Ammoniak wie der *Dichlorthiacetsäureäther*, $CHCl_2 . COSC_2H_5$, verhält. Dieser stellt, durch Fractioniren und abermalige Behandlung mit Phosphorsulfid gereinigt, ein gelbes, bei 177 bis 178° siedendes Oel von schwachem, an Schwefeläthyl und Dichloressigäther erinnerndem Geruch dar; es ist schwerer als Wasser und zersetzt sich damit bei längerer Berührung unter Schwefelwasserstoffentwickelung, schwärzt sich mit wässerigem Ammoniak unter Abscheidung schmieriger Producte, liefert dagegen mit alkoholischem Ammoniak ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz, das sich beim Erhitzen bräunt.

R. Friedrich (2) erhielt bei der trockenen Destillation von *dichloressigs. Kali* neben Kohlensäure ein Destillat von Di-

(1) Ber. 1881, 1507. — (2) Ann. Chem. **206**, 254.

chloressigsäure und einen Rückstand von Chlorkalium und Kohle. Er stellt für den Verlauf der Reaction die Gleichung auf :



$$2\,CHCl_2.COOK = 2\,KCl + CHCl_2.COOH + C + CO_2.$$

Dichloressigsaures Calcium krystallisirt nach H. Beckurts und R. Otto (1) aus Wasser mit $3H_2O$ in außerordentlich schnell verwitternden Krystallen, aus heißem absolutem Alkohol in kleinen wasserfreien Nadeln, aus wasserhaltigem mit mehr oder weniger Wasser. Es ist in Wasser und siedendem Weingeist reichlich löslich.

A. Claus (2) hat Seine in Gemeinschaft mit R. Weifs (3) ausgeführten Versuche über die Einwirkung von *Cyankalium* auf *Dichloressigäther* in der Art modificirt, dafs Er die Einwirkung in wässerig-alkoholischer Lösung vor sich gehen liefs. Unter verschiedenen Versuchsbedingungen (längeres Stehen in der Kälte, Kochen, Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110°) wurde übereinstimmend sehr wenig Oxalsäure und Essigsäure erhalten, während der gröfste Theil des Dichloressigäthers einfach verseift war. Durch Kalihydrat wurde unter gleichen Bedingungen glatt Oxalsäure und Glycolsäure, aber keine Spur Essigsäure gebildet. Ein cyanirtes Essigsäurederivat konnte unter keinen Umständen erhalten werden. Claus knüpft hieran gegen C. Böttinger gerichtete Bemerkungen, in denen Er den Satz aufrecht erhält, dafs die Anlagerung zweier Cyangruppen an ein Kohlenstoffatom nicht ausführbar sei.

Nach A. Brezina (4) ist das *Tribromacetamid* mit dem Trichloracetamid isomorph, krystallisirt also im monosymmetrischen System, nicht wie Ditscheiner (5) angenommen hatte im rhombischen. Axenverhältnifs (bei veränderter Axenstellung) $a : b : c = 1{,}7339 : 1 : 0{,}8636$, $\beta = 79^{0}37'$. Beobachtete Formen $a = 100\ (\infty P \infty)$, $c = (001)\ 0P$, $d = (101) - P\infty$, $m = (110)\ \infty P$, $p = (121) - 2\,P2$, $o = (\bar{1}21) + 2P2$,

(1) In der S. 670 angeführten Abhandlung. — (2) Ber. 1881, 1066. — (3) JB. f. 1878, 678. — (4) Zeitschr. Kryst. 5, 586 und 646. — (5) JB. f. 1877, 557.

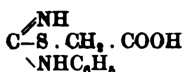
ϖ = (24.46.23) + 2 P $^{23}/_{12}$. Habitus häufig triklin. Zwillingsbildung nach a in Juxtaposition, Verwachsungsfläche a. Tafelförmig nach a. Ausgezeichnet spaltbar nach a. Winkel a : m = 59°37′, a : d = 55°22′. Optische Axenebene die Symmetrieebene, Dispersion gering, ihr Sinn nicht bestimmbar. Zweite Mittellinie negativ, senkrecht zu a. Winkel der optischen Axen in Glas (AB) n_a = 158°.

L. Aronstein und J. M. A. Kramps (1) erhitzten *Jodessigsäuremethyläther* (erstickend und thränenreizend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 169 bis 171°, dargestellt durch Wechselwirkung von Chloressigsäuremethyläther und Jodkalium) mit Jodmethyl, um zu prüfen, ob hierbei analog dem Verhalten des Jodäthyls zu Jodessigsäureäthyläther (2) Methylenjodid gebildet werde. Erst bei 320° trat eine Veränderung ein, die sich auf den Jodessigsäuremethyläther beschränkte, während das Jodmethyl, ebenso wie beim Erhitzen für sich auf 320 bis 350°, unverändert blieb. Die Producte waren Kohle, Jod, Essigsäuremethyläther, freie Essigsäure, etwas Jodmethyl, unveränderter Jodessigsäuremethyläther und brennbares Gas. Dieselben wurden aus Jodessigsäuremethyläther allein erhalten. Wahrscheinlich tritt zunächst Abspaltung von Jodwasserstoff ein, der dann theils reducirend, theils verseifend wirkt. Um zu prüfen, ob die unter Bildung von Aethylenjodid verlaufende Reaction des Aethyljodids auf Jodessigsäureäthyläther (2) auf Spaltung der ersteren in Aethylen und Jodwasserstoff zurückzuführen sei, liefs Aronstein (3) Bromäthyl auf reinen Bromessigsäureäthyläther (Siedepunkt 159°) einwirken. Die Reaction tritt erst bei 280° ein; nach derselben enthielten die Röhren aufser unveränderten Antheilen der Materialien Aethylen und freie Bromessigsäure. Es ist demnach anzunehmen, dafs das Bromäthyl einer Dissociation in Aethylen und Bromwasserstoff unterlegen ist.

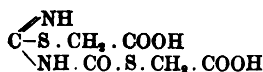
P. Claësson (4) erhielt durch Verdunsten einer ätherischen Lösung von *Rhodanessigsäure* (5) und gelindes Erhitzen eine

(1) Ber. 1881, 604. — (2) JB. f. 1880, 764. — (3) Ber. 1881, 606. — (4) Ber. 1881, 731. — (5) JB. f. 1877, 681.

te Masse, welche aus siedendem Wasser krystallisirt, der rmel $COOH.CH_2.SCN + \frac{1}{2}H_2O$ entspricht, also in der :te zwischen Rhodanessigsäure und *Carbaminthioglycolsäure* (1) ;t. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 149°, ist kaltem Wasser fast unlöslich und auch in warmem sehr ıwer löslich. Durch längeres Kochen mit Wasser, leichter ·ch Salzsäure wird sie in Carbaminthioglycolsäure resp. deren ıltungsproducte (Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammok) übergeführt. Die Verbindung ist eine Säure und wird :h durch kohlensaure alkalische Erden neutralisirt, dabei je:h leicht in Carbaminthioglycolsäure verwandelt. Zu Metallsen verhält sie sich wie Carbaminthioglycolsäure. Die Verdung wird als *Carboïmidocarbamindithioglycolsäure* aufgert, weil sie durch directe Vereinigung von Rhodanessigsäure l Carbaminthioglycolsäure entsteht, gerade wie die Phenylbodiimidothioglycolsäure von Nencki und Jäger (2) aus odanessigsäure und Anilin :



'henylcarbodiimidothioglycolsäure



Carboïmidocarbamindithioglycolsäure.

P. Claësson (3) hat das dunkel gefärbte, nicht flüchtige ·setzungsproduct, in welches sich der *Rhodanessigäther* bei ıderholter Destillation vollständig verwandelt (4), als *Rhodanurıgäther* erkannt. Durch Lösen in siedendem Aether, wiederte Behandlung des Gelösten mit verdünnter Natronlauge und ıkrystallisiren aus Aether oder Schwefelkohlenstoff wird derbe in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten. Durch oholisches Kali tritt sogleich Zersetzung unter Ausscheidung ı Kalisalzes ein. Salzsäure scheidet aus letzterem die freie *odanuressigsäure* in schönen Nadeln ab. Dieselben lösen sich warmem Alkohol und Aether und schmelzen bei 199,5° zu er blutrothen Masse. Von den Salzen sind nur die *Alkalize* in Wasser leicht löslich. Die freie Säure giebt mit Blei-

(1) JB. f. 1877, 681. — (2) Daselbst, 680. — (3) Ber. 1881, 732. — Heintz' Pseudorhodanessigäther, JB. f. 1865, 347.

acetat eine krystallinische, mit Silbernitrat eine amorphe Fällung. Das Kalisalz giebt amorphe Niederschläge mit Eisenoxyd-, Kobalt-, Cadmium-, Zink- und Kupfersalzen; mit Chlorbaryum entsteht das *neutrale Baryumsalz*, welches bald in kleinen kurzen, fast unlöslichen Prismen mit 6 H_2O auskrystallisirt. Das *doppeltsaure Baryumsalz* krystallisirt aus derselben, mit überschüssiger Essigsäure versetzten Mischung in ziemlich grofsen Prismen mit 2 Mol. Wasser. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Rhodanuressigsäure in Cyanursäure und Thioglycolsäure zersetzt, verhält sich also analog dem Thiocyanursäuremethyläther von Hofmann (1).

M. Senff (2) hat durch Erhitzen von *Monochloressigsäureäther* mit den Natriumsalzen verschiedener organischer Säuren auf 175° *substituirte Glycolsäuren* dargestellt, deren Hydroxylwasserstoff durch die betreffenden Säureradicale ersetzt ist. *Propionylglycolsäureäther*, $CH_2(O.C_3H_5O).CO_2C_2H_5$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch, dem spec. Gewicht 1,0052 bei 22° und Siedepunkt 200 bis 201°. In Wasser ist er wenig löslich und nimmt beim Kochen damit, sowie auch beim Destilliren und längerem Aufbewahren saure Reaction an. *Normalbutyrylglycolsäureäther*, welcher schon von Gal dargestellt ist, hat das spec. Gewicht 1,0288 bei 22,5°. *Isobutyrylglycolsäureäther* siedet bei 197 bis 198° und hat das spec. Gewicht 1,0240 bei 22,5°. *Benzoglycolsäureäther* ist nicht unzersetzt destillirbar und konnte daher nur gereinigt werden durch Ausziehen der Reactionsmasse mit Aether, Waschen des Aetherrückstandes mit kohlens. Natron und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Erwärmen der Flüssigkeit unter Durchleiten von Kohlensäure. Eben so wurden erhalten *Salicylglycolsäureäther*, $CH_2(O.C_7H_5O_2)CO_2C_2H_5$, und *Phtalylglycolsäureäther*, $C_6H_4(CO.O.CH_2.CO_2C_2H_5)_2$. Die den vorstehend beschriebenen Aethern entsprechenden Säuren konnten durch Verseifung mit Säuren oder Alkalien (Kalk) nicht gewonnen werden, da gleichzeitig stets Spaltung in die betreffenden beiden Säuren eintrat.

(1) JB. f. 1880, 403. — (2) Ann. Chem. **208**, 270.

Auch aus dem *Acetylglycolsäureäther* konnten bei genauer Einhaltung der Vorschrift von Heintz (1) nur Spuren von acetylglycols. Kalk erhalten werden.

Nach P. J. Meyer (2) bilden sich bei der Darstellung von p-Toluyl- und Phenylglycocoll aus den aromatischen Aminen und Monochloressigsäure als Nebenproduct *substituirte Diglycolamidsäuren*. *p-Toluylglycocoll* erhält man am glattesten, indem man p-Toluidin und Chloressigsäure in berechneten Mengen mit Wasser einige Zeit erhitzt. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt fast alles Glycocoll in kürzester Frist ziemlich rein aus, nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das *primäre Toluidinsalz der Diglycol-p-toluylamidsäure*, $C_7H_7N<{CH_2.COOH \atop CH_2.COONH_3(C_7H_7)}$ in kleinen glänzenden Nadeln und Blättchen aus, welches schon von Schwebel (3) beobachtet, aber anders gedeutet wurde. Dasselbe schmilzt bei 118 bis 119°, ist leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Säuren, reducirt Silbersalze sofort beim Erhitzen, langsam in der Kälte und giebt selbst in starker Verdünnung mit Kupfersulfat eine smaragdgrüne Färbung. Basen scheiden daraus p-Toluidin ab. *Diglycol-p-toluylamids. Kupfer*, $[C_7H_7.N(CH_2COOH)CH_2.COO]_2Cu + H_2O$, scheidet sich in grünen Nädelchen bei Zusatz von Kupfersulfat zu einer heifsen concentrirten Lösung des Toluidinsalzes aus; es ist selbst in heifsem Wasser kaum löslich, sehr wenig in heifsem Alkohol. *Diglycol-p-toluylamids. Silbernitrat*, $C_7H_7N(CH_2.COOAg)_2.H_2O$, wird erhalten durch Lösen des Toluidinsalzes in wenig Ammoniak, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Toluidin und Zusatz von Silbernitrat; es ist in Ammoniak leicht löslich und schwärzt sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort. — Auch bei der Einwirkung von Anilin (2 Mol.) auf Chloressigsäure (1 Mol.) bildet sich neben Phenylglycocoll *diglycolphenylamids. Anilin*, $C_6H_5N{-CH_2-COOH \atop -CH_2-COONH_3(C_6H_5)}$. Dasselbe ist von ersterem wegen

(1) JB. f. 1862, 291. — (2) Ber. 1881, 1323. — (3) Inauguraldissertation, [illegible] 1878.

der gröfseren Löslichkeit beider nur schwierig durch oft wie
holte fractionirte Krystallisation zu trennen. Es bildet we
bei 99° schmelzende Nadeln.

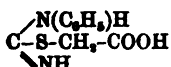
C. Liebermann und A. Lange (1) fanden die Zus
mensetzung des von Ihnen (2) erhaltenen *thioglycols. B*
$(C_2H_3SO_2)_2Pb$, welches Claësson (3) nicht erhalten kon
bei neuen Darstellungen aus Diphenylsulfhydantoïn bestät
während aus Senfölglycolid durch Kochen mit Baryt
Fällung des Barytsalzes mit Bleiacetat *bleithioglycols. I*
$C_2H_2SO_2Pb$, entstand. Sie sind trotzdem der Meinung,
letzteres Sasz das normale sei und dafs die Zusammensetz
des ersteren einer Verunreinigung in Folge der freiwilligen
setzung der Thioglycolsäure zuzuschreiben sei.

P. Claësson (4) beschrieb eine *Dithioglycolsä*
COOH-CH_2-S-S-CH_2COOH, welche aus Thioglycolsäure d
gelinde Oxydationsmittel, wie Jod, Kupfersalze, Luft, Ei
chlorid entsteht. Zur Darstellung derselben versetzt man
Lösung von thioglycols. Kali mit Jod, so lange sich dieses f
los löst, säuert mit Schwefelsäure an und extrahirt mit alko
freiem Aether, oder leitet einen Luftstrom durch eine glei
zweckmäfsig mit etwas Eisenchlorid versetzte Lösung, bis
Eisenreaction verschwunden ist und extrahirt mit Aether.
Dithioglycolsäure ist fest und krystallisirbar und schmilzt
100°. Von Eisensalzen wird sie nicht gefärbt, nur Bleiac
und Silbernitrat bewirken Niederschläge. Die Bleifällung w
allmählich krystallinisch, die Silberfällung schwärzt sich bei
geringsten Erhitzung. Kaliumpermanganat oxydirt die Sä
zu Sulfoessigsäure, Zink und Schwefelsäure führen sie in T
glycolsäure zurück, worauf zugleich ihre beste Erkennung
ruht. Die *Salze der Dithioglycolsäure* sind sehr leicht lös
und schwer krystallisirt zu erhalten. Das *saure Kalisalz* $C_4H_5S_2$
+ H_2O krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln.
neutrale Baryumsalz $C_4H_4S_2O_4Ba + 4H_2O$ wird aus sei

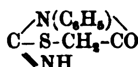
(1) Ber. 1881, 1265. — (2) JB. f 1879, 358. — (3) In der im folge
Artikel besprochenen Abhandlung. — (4) Ber. 1881, 409.

Lösung durch eine kleine Quantität Alkohol als zuerst amorpher, später krystallinischer Niederschlag gefällt. Es verliert 2 Mol. Wasser über Schwefelsäure, den Rest bei 100°. Der *Aethyläther* ist ein dickflüssiges, höchst widrig riechendes Oel, welches bei 280° unter partieller Zersetzung siedet und durch alkoholisches Ammoniak in das bei 155° schmelzende, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwer lösliche *Amid* übergeht.

P. J. Meyer (1) erhielt eine mit der Phenylsulfohydantoïnsäure (Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure) von Jäger (2) isomere Säure, welche Er deshalb *Orthophenylsulfohydantoïnsäure* nennt, durch Erwärmen berechneter Mengen von Phenylsulfoharnstoff und monochloressigs. Ammonium in Alkohol auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung mikroskopischer, zu Flocken vereinigter Nädelchen, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die Substanz ist nur spurenweise löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Toluol, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff, relativ leicht in Säuren und Basen; bei 100° getrocknet bildet sie eine leichte voluminöse Masse, die sich beim Erhitzen ohne Schmelzung zersetzt. Kocht man sie kurze Zeit mit Eisessig und neutralisirt dann, so scheidet sich beim Erkalten *Orthophenylsulfohydantoïn* in kleinen, glänzenden, bald gelblich werdenden Nadeln und Prismen ab, die bei 178° schmelzen und sich in heifsem Wasser ziemlich leicht lösen. Hierdurch sowie durch das mit Natronlauge entstehende charakteristische Natriumsalz erweist sich dasselbe als identisch mit dem von P. J. Meyer (3) bereits beschriebenen Phenylsulfohydantoïn. Er giebt deshalb die Formeln :



Orthophenylsulfohydantoïnsäure

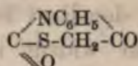


Orthophenylsulfohydantoïn.

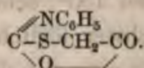
ide gehen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das von ange (4) beschriebene, bei 148° schmelzende *Phenylsenföl-*

(1) Ber. 1881, 1659. — (2) JB. f. 1877, 334. — (3) JB. f. 1877, 359. — (4) JB. f. 1879, 357.

Glycolid über, welchem nach Meyer dieser Bildungsweise zufolge die Formel :



zukommt an Stelle der Liebermann'schen (1) :



Nach K. Birnbaum und G. Lurie (2) bildet sich beim Schmelzen von *Resorcin* mit *Cyanursäure* und *Chlorzink* bei 200° (abweichend von der ohne Chlorzinkzusatz eintretenden Reaction (3)) ein Körper $C_7H_4O_3$, welcher nach seiner Zersetzung durch schmelzendes Kali in Resorcin und Kohlensäure, sowie nach seiner Bildung aus Resorcin und Phosgen als *Phenylenkohlensäureäther* $C_6H_4O_2 . CO$ aufzufassen ist. Derselbe scheidet sich aus der (rothen) alkoholischen Lösung der Schmelze durch Wasser als amorpher Niederschlag aus; er löst sich auch in Eisessig leicht auf und wird durch Wasser wieder amorph abgeschieden. In Alkalien löst er sich mit prachtvoll grüner Fluorescenz, welche beim Ansäuern verschwindet. Durch Erwärmen der Lösung in Eisessig mit überschüssigem Brom und Fällen mit Wasser wird eine, ebenfalls amorphe *Bromverbindung* $C_7Br_4O_3$ in hellrothen Flocken gefällt.

Nach R. Otto und H. Beckurts (4) wirkt *Dichloracetylchlorid* (Siedepunkt 107 bis 108°) auf *glyoxyls. Kalium* unter Bildung von Chlorkalium, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure. Sie schliefsen daraus, dafs das glyoxyls. Kalium nach der Formel CHO-COOK + H_2O zusammengesetzt sei und das Krystallwasser das anfangs gebildete *Dichloressigglyoxylsäureanhydrid* (5) zersetzt habe, während bei der Constitution $CH(OH)_2$-COOK des glyoxyls. Kaliums durch Einwirkung von Dichloracetylchlorid die Bildung von Dioxyessigdichloressigsäureanhydrid zu erwarten stand.

(1) JB. f. 1880, 405. — (2) Ber. 1881, 1753. — (3) JB. f. 1880, 647. — (4) Ber. 1881, 1616. — (5) Dieser JB. S. 671.

Glyoxyls. Kalium ist nach H. Beckurts und R. Otto (1) reinem Zustande völlig luftbeständig. Dieselben erhielten gallertartiges *glyoxyls. Calcium* von der Formel $(C_2HO_3)_2Ca$ $4 H_2O$ oder $(C_2H_3O_4)_2Ca + 2 H_2O$ durch Zusatz von Alkol zur wässerigen Lösung des gewöhnlichen Salzes, bisweilen ch beim Erkalten einer heifsen concentrirten wässerigen Löng. Es wird beim Trocknen compacter und krystallinisch, st sich aber nicht ohne beginnende Zersetzung entwässern. s seiner verdünnten Lösung krystallisirt mitunter das gehnliche, schwerlösliche prismatische Salz heraus, in welches h auch das gallertartige Salz bisweilen innerhalb der Flüssigit verwandelt.

A. Longi (2) hat, um die Ursache der Erfahrung aufzuden, dafs *Oxalsäure* bei qualitativen Analysen häufig überen wird (? *S.*), das Verhalten derselben sowie ihres Eisenydul- und Kalksalzes beim Kochen oder Eindampfen mit Königsser untersucht. Es werden hierdurch gewisse Mengen der ure zerstört, die jedoch nach den angeführten Versuchsergebsen nur klein sind und merkwürdigerweise im umgekehrten rhältnifs zum Gehalt der Oxalsäurelösung stehen. Longi pfiehlt, die Oxalsäure in der ursprünglichen Substanz durch chen mit kohlens. Natron u. s. w. aufzusuchen, also eine längst kannte Methode.

Beryllium-Ammoniumoxalat krystallisirt nach Shadwell (3) nosymmetrisch, nicht, wie Sénarmont (4) annahm, rhomch. a : b : c = 1,1396 : 1 : 1,6956, β = 87°19′. Nach der Axe verlängerte Combinationen der Flächen c = (001) 0P, = (102) — $^1/_2$P∞, a = (100) ∞P∞, r = (10$\bar{1}$) + P∞, = (10$\bar{2}$) + $^1/_2$P∞, m = (110) ∞P, o = (21$\bar{1}$) + 2P2, = (011) P∞, q = (012) $^1/_2$P∞, t = (021) 2P∞, p = (111) — P, = (11$\bar{1}$) + P. Seltener z = (11$\bar{2}$) + $^1/_2$P, χ = (11$\bar{3}$) + $^1/_3$P.

(1) In der S. 670 angeführten Abhandlung. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, . — (3) Zeitschr. Kryst. **5**, 314. — (4) Rammelsberg, kryst. Chem. ppl. 119.

Die Flächen der Hemidomenzone, namentlich d, sind an gröfseren Krystallen vielfach gestört und geknickt. Winkel m : s = 48°30′, m : s′ = 50°52′, s : s = 61°7′. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene, die erste Mittellinie ist gegen die Normale von d um nur 1° nach hinten geneigt. Dispersion sehr gering, $\rho < v$. 2 E = 27°47′ Na.

Ueber die Untersuchung von J. M. Eder und E. Valenta (1) über *Eisenoxydoxalate* ist schon berichtet worden (2).

F. W. Clarke und E. A. Kebler (3) erhielten durch Vermischen von Kaliumchromoxalat mit Chlorbaryum aufser dem schon von Rees-Reece dargestellten *Baryumchromoxalat* $Cr_2Ba_3(CO_2)_{12} + 12 H_2O$ noch andere, dunkelgrüne Nadeln bildende Salze mit einem Wassergehalt von 6,7 und 8 Mol. Das wasserfreie Salz hatte bei 6,8° das spec. Gew. 2,570, das mit $6 H_2O$ bei 23,9° 2,454, das mit $12 H_2O$ bei 27° 2,372. Ein entsprechendes *Strontiumchromoxalat* $Cr_2Sr_3(C_2O_4)_6 + 12 H_2O$ wurde bei Anwendung kalter verdünnter Lösung erhalten (Rees-Reece gewann ein Salz mit $18 H_2O$), unter anderen Bedingungen ein Salz mit $10 H_2O$; aus den concentrirten Mutterlaugen aller *Strontiansalze* schied sich *Kaliumstrontiumchromoxalat* $Cr_2K_2Sr_2(C_2O_4)_6 + 12 H_2O$ ($11 H_2O$?) in fast schwarzen krystallinischen Krusten ab. Ein dem letzteren Salze analoges *Kaliumbaryumchromoxalat* $Cr_2K_2Ba_2(C_2O_4)_6 + 6 H_2O$ ($5 H_2O$?) wurde durch Mischen der heifsen Lösungen des Kalium- und Baryumsalzes in blafs blaugrünen Nadeln erhalten. Das *Calciumchromoxalat* von Rees-Reece liefs sich nicht darstellen, es wurde vielmehr durch etwas Chrom gefärbtes Calciumoxalat erhalten. Auch mit Cadmium-, Kobalt-, Eisenoxydul-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Zinnoxydulsalzen gab Kaliumchromoxalat entweder keinen Niederschlag, oder nach einiger Zeit eine Fällung der gewöhnlichen Oxalate.

O. Wallach (4) hat zur Vervollständigung Seiner (5)

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 614; Monatsh. f. Chem. **1**, 763. — (2) JB. f. 1880, 324. — (3) Ber. 1881, 1639; Am. Chem. J. **3**, 197; Chem. News **44**, 187. — (4) Ber. 1881, 735. — (5) JB. f. 1874, 849; f. 1880, 522.

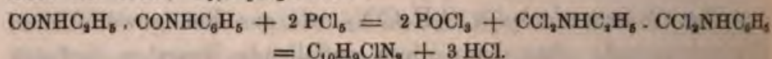
Untersuchungen über die Einwirkung des *Phosphorpentachlorids auf substituirte Oxamide*, welche sich bisher auf die symmetrischen disubstituirten Oxamide CONHR-CONHR beschränkten, nunmehr auch das Verhalten anderer Oxamide gegen Phosphorchlorid studirt. *Isodiäthyloxamid*, $CON(C_2H_5)_2-CONH_2$, wird durch mehrstündiges Stehen von reinem Diäthyloxaminsäureäther (Siedepunkt 253 bis 254°) mit dem gleichen Vol. starken wässerigen Ammoniaks in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder heifsem Wasser werden lange dicke Prismen gewonnen, welche bei 126 bis 127° schmelzen, bei 266 bis 268° (corr.) unter geringer Zersetzung sieden, aber schon bei 100° in Nadeln subliміren. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Isodiäthyloxamid entstehen als Hauptproduct harzige Körper, daneben dasselbe *Chloroxaläthylin* $C_6H_9ClN_2$ wie aus dem gewöhnlichen Diäthyloxamid. Man kann diese auffallende Reaction dadurch erklären, dafs das aus dem zuerst entstehenden Chlorid $CCl_2N(C_2H_5)_2-CCl_2(NH_2)$ durch Salzsäureabspaltung hervorgehende Cyanid $CCl_2N(C_2H_5)_2.CN$ sich im Sinne der Gleichung :



$$CCl_2N(C_2H_5)_2.CN = CCl{=}NC_2H_5.CN + C_2H_5Cl = CCl{=}NC_2H_5-CCl{=}NC_2H_5$$

umlagert und dann in Chloroxaläthylin übergeht. Eine Stütze findet diese Erklärung in Nachstehendem. Isodiäthyloxamid liefert beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid *Diäthylcarbamincyanid*, $CON(C_2H_5)_2.CN$, eine farblose, bei 219 bis 220° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch, dieses bei schwachem Erwärmen mit 1 Mol. Phosphorchlorid neben viel Harz kleine Mengen desselben Chloroxaläthylins. Die Identität der so erhaltenen Chloroxaläthyline mit dem länger bekannten wurde durch die krystallographische Vergleichung der *Platinsalze* festgestellt. Diese ergab nach B o d e w i g : Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 1,3680 : 1 : 1 : 1,470; β = 71°. Formen a = $\infty P \bar{\infty}$ (100), p = ∞P (110), c = 0 P (001), r = $+ P \infty$ ($\bar{1}$01), l = $^1/_2 P \infty$ (012). Keine erkennbare Spaltbarkeit. Normalwinkel : p : g (?) an b = 75°25′, a : r hinten = 51°37′, a : c vorn = 71°. Ebene der optischen Axen senk-

recht zu $\infty P \infty (010)$. — *Diphenyloxamid* $CO.NHC_6H_5$-$CO.NHC_6H_5$ giebt mit Phosphorchlorid behandelt ein Chlorid, das durch Schwefelwasserstoff in eine schöne Thioverbindung (1) übergeführt wird; für sich erwärmt geht das Chlorid in keine Base über; der Eintritt zweier aromatischen Reste ist also in diesem Falle der Basenbildung hinderlich. *Aethylphenyloxamid*, $CONHC_2H_5.CONHC_6H_5$ (2), reagirt leicht mit Phosphorchlorid. Das flüssige Product enthält ein Amidchlorid, denn es liefert mit Schwefelwasserstoff das Thiamid $CSNHC_2H_5.CSNHC_6H_5$ in rothen, bei 36 bis 37° schmelzenden, in Aether und Chloroform leicht löslichen Krystallen. Destillirt man von dem ursprünglichen Reactionsproduct das Phosphoroxychlorid ab, so erfolgt nochmals eine heftige Reaction, deren Product das salzs. Salz der Base $C_{10}H_9N_2Cl$ ist :

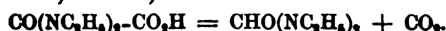


$$CONHC_2H_5.CONHC_6H_5 + 2\,PCl_5 = 2\,POCl_3 + CCl_2NHC_2H_5.CCl_2NHC_6H_5$$
$$= C_{10}H_9ClN_2 + 3\,HCl.$$

Monäthyloxamid verharzt bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid fast vollkommen, *Monophenyloxamid* liefert eine Flüssigkeit, aus der ein fester, gelber, schwer löslicher Körper zu gewinnen ist. — *Triäthyloxamid* $CON(C_2H_5)_2.CONH(C_2H_5)$ wird durch mehrtägiges Stehen einer Mischung von Diäthyloxamethan mit starkem wässerigem Aethylamin als Flüssigkeit vom Siedepunkt 257 bis 259° gewonnen, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt und durch Alkalien aus der Lösung abgeschieden wird. Mit Phosphorchlorid behandelt liefert es hauptsächlich eine schwarze harzige Masse, daneben Spuren von Chloroxaläthylin. — *Tetraäthyloxamid* konnte nicht erhalten werden. Diäthyloxaminsäureäther wird von Diäthylamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei 200° tritt Zersetzung ein. Diäthyloxamins. Diäthylamin (3) liefert bei der

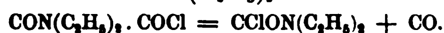
(1) JB. f. 1880, 757. — (2) JB. f. 1876, 792. — (3) Zur Darstellung der *Diäthyloxaminsäure* (Schmelzp. 99 bis 101°) dient zweckmäfsig folgendes Verfahren. Eine Lösung von 23 Thln. Natrium in Alkohol wird in 173 Thln. reinen, etwas alkoholhaltigen Diäthyloxaminsäureäther langsam eingetragen, die Lösung auf dem Wasserbad unter mehrmaligem Wasserzusatz concentrirt, noch warm mit 110 bis 120 Thln. 33 procentiger Salzsäure vermischt und aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt.

Destillation nicht Tetraäthyloxamid, sondern *Diäthylformamid* $CHON(C_2H_5)_2$ vom Siedepunkt 177 bis 179°. Ebenso zersetzt sich die freie Diäthyloxaminsäure, wenig über ihren Schmelzpunkt (99 bis 101°) erhitzt, in Kohlensäure und *Diäthylformamid* :



$$CO(NC_2H_5)_2\text{-}CO_2H = CHO(NC_2H_5)_2 + CO_2.$$

Daneben entsteht etwas Kohlenoxyd. · Eine mit trockenem Chlorwasserstoff behandelte Lösung von Diäthylformamid in Aether hinterläfst beim Verdunsten einen Syrup, der mit Platinchlorid nach einiger Zeit ein schön krystallisirendes, iu Wasser und Alkohol leicht lösliches *Platindoppelsalz* $2[CHON(C_2H_5)_2]_2HCl + PtCl_4$ absetzt. Mit Phosphorpentachlorid destillirt liefert Diäthyloxaminsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd *Diäthylcarbaminsäurechlorid* $CClON(C_2H_5)_2$:



$$CON(C_2H_5)_2 . COCl = CClON(C_2H_5)_2 + CO.$$

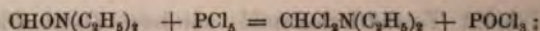
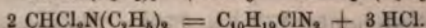
Dasselbe ist eine bei 190 bis 195° siedende Flüssigkeit, welche sich an feuchter Luft, schneller mit warmem Wasser zersetzt, unter Abscheidung von salzsaurem Diäthylamin :



$$N(C_2H_5)_2 . COCl + H_2O = NH(C_2H_5)_2, HCl + CO_2.$$

In ätherischer Lösung mit 2 Mol. Diäthylamin zusammengebracht zersetzt es sich in salzs. Diäthylamin und *Tetraäthylharnstoff* $[N(C_2H_5)_2]_2CO$ (1). In der Kälte entsteht aus Diäthyloxaminsäure und Phosphorchlorid wirklich *Diäthyloxaminsäurechlorid*; denn die ätherische Lösung des Productes giebt mit eingeleitetem trockenem Ammoniak *Isodiäthyloxamid* und mit Diäthylamin unzweifelhaft *Tetraäthyloxamid*, welches sich jedoch von den gleichzeitig gebildeten organischen Phosphamiden nicht trennen läfst. — Das oben erwähnte *Diäthylformamid* zersetzt sich mit Phosphorchlorid sehr glatt; nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids bleibt ein ganz hell gefärbter, keine Spur eines Harzes enthaltender Rückstand, welcher aus dem salzs. Salz einer Base besteht, die durch Kalilauge als helle Flüssigkeit abgeschieden wird. Mit Platinchlorid giebt dasselbe einen eigelben Niederschlag, $(C_{10}H_{19}ClN_2 . HCl)_2PtCl_4$. Die Bildung der Base ergiebt sich aus den Gleichungen :

(1) Michler, JB. f. 1875, 715.


$$CHON(C_2H_5)_2 + PCl_5 = CHCl_2N(C_2H_5)_2 + POCl_3;$$

$$2\ CHCl_2N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{19}ClN_2 + 3\ HCl.$$

Bei dem Versuch, die Base zu destilliren, zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung; die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Spahn intensiv blutroth (die ursprüngliche Base thut diefs nicht); das Destillat scheidet mit Salzsäure bald reichliche Mengen von Pyrrolroth ab. Die Base scheint daher in naher Beziehung zum Pyrrol zu stehen.

M. Conrad und M. Guthzeit (1) führten, zur Entscheidung der Frage, welche Wasserstoffatome der *Barbitursäure* bei der Bildung ihrer Salze durch Metall ersetzt werden, synthetische (2) Barbitursäure durch Behandlung ihres Silbersalzes $C_4H_2N_2O_3Ag_2$ mit Jodmethyl in *Dimethylbarbitursäure* über und zersetzten diese durch Kochen mit Kalilauge. Da hierbei *Dimethylmalonsäure* erhalten wurde, so ist erwiesen, dafs in den barbiturs. Salzen das Metall den Wasserstoff der CH_2-Gruppe ersetzt. Die wie beschrieben dargestellte *Dimethylbarbitursäure* $C_6H_8N_2O_3 = C(CH_3)_2(CONH)_2CO$ löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in weifsen glänzenden Blättchen, die bei 200° noch nicht schmelzen, sich aber leicht sublimiren lassen; sie ist demnach verschieden von der von E. Mulder (3) aus Malonsäure und Dimethylharnstoff dargestellten Verbindung. Die *Dimethylmalonsäure* sublimirte bei 120° und schmolz bei 185° unter Zersetzung in Kohlensäure und Isobuttersäure. Wegen der Abweichung im Schmelzpunkt von der Angabe von Markownikoff (4) stellte L. T. Thorne (5) Dimethylmalonsäure aus Malonsäureester durch successive Einführung zweier Methyle nach der Methode von Conrad dar. Der zunächst erhaltene *Dimethylmalonsäureester* $C(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$ siedet bei 194,5° und hat bei 25° das spec. Gewicht 0,9965 verglichen mit Wasser von 15°. Die freie Säure schmolz bei 186°; sie sublimirte unter partieller Zersetzung in federförmig vereinigten Prismen.

(1) Ber. 1881, 1643. — (2) Grimaux, JB. f. 1879, 352. — (3) Daselbst, 351. — (4) JB. f. 1876, 545. — (5) Ausführlich in Chem. Soc. J. **39**, 543.

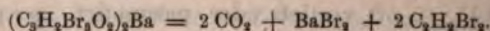
E. Scherks (1) untersuchte die Reaction des *Zinkstaubs auf α-Brompropionsäureäthyläther* (Siedepunkt 158° uncorr.), um den Mechanismus derselben zu studiren. Er erhielt als Producte Kohlenoxyd, Aethylbromid, Propionsäureäther und nur Spuren der von Wislicenus (2) auf ähnliche Art dargestellten *Dimethylbernsteinsäure*. Er findet in der näher erläuterten Reaction eine Aehnlichkeit mit der von Gladstone und Tribe (3), sowie den Synthesen von Friedel und Crafts. Moleculares Silber auf denselben Aether einwirkend gab als Producte Bromäthyl, Propionsäure und *Adipinsäureäther*.

Nach K. Haushofer (4) krystallisirt *α-Dibrompropionsäure* $CHBr_2$-CH_2-COOH im rhombischen System. a : b : c = 0,9926 : 1 : 1,0064. Tafelförmige, seltener pyramidale farblose Krystalle mit den Flächen o = P(111), c = 0P(001), d = 1/2 P̆∞(012), b = ∞P̆∞(010). Winkel (111) : (11̄1) = 70°30′, (111) : (1̄11) = 71°5′. Ebene Basiswinkel 90°26′ und 89°34′. Ebene der optischen Axen ∞P̄∞(100), erste Mittellinie c. Auf der Fläche c kommen im convergenten polarisirten Lichte die Interferenzbilder beider Axen zur Erscheinung. Axenwinkel klein. — *α-β Dibrompropionsäure* (bisher β-Dibrompropionsäure) CH_2Br-CHBr-COOH krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 1,8650 : 1 : 1,1793; β = 72°17′. Farblose, stark glänzende Krystalle der Combination p = ∞P(110), c = 0P(001), r = P∞(101). c oft vertieft oder parquetirt. p : p = 58°45′, c : p = 81°25′, r : c = 38°25′. Ebene Basiswinkel 56°24′ und 123°36′. Auf c ist im Polarisationsmikroskop selbst bei sehr dünnen Krystallen kein deutliches Interferenzbild wahrzunehmen, die Auslöschungsrichtungen liegen diagonal (Unterschied von der α-Säure).

J. Mauthner und W. Suida (5) theilten eine Untersuchung über *gebromte Propionsäuren* und *Acrylsäuren* mit. Als Aus-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 547; Monatsh. f. Chem. 2, 541. — (2) JB. f. 1869, 548. — (3) JB. f. 1876, 333. — (4) Zeitschr. Kryst. 6, 118. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 83, 273; Monatsh. f. Chem. 2, 98; vgl. Ber. 1881, 1894.

gangsmaterial diente der aus Allylalkohol und Brom entstehende *Dibrompropylalkohol* (1). Derselbe wurde nach der Vorschrift von Wagner und Tollens (2) durch Salpetersäure in *Dibrompropionsäure* und diese nach der Angabe von Philippi und Tollens (3) in *Monobromacrylsäure* übergeführt. Die Monobromacrylsäure verbindet sich mit Brom direct zu einer *Tribrompropionsäure* $C_3H_3Br_3O_2$, welche durch Absaugen auf porösen Platten und Krystallisiren aus Petroleumäther in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 95° erhalten wird (4). Sie schmilzt unter Wasser zu einem farblosen Oel, das sich in erheblicher Menge löst. Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen sie sehr leicht, ebenso warme concentrirte Schwefelsäure. Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle sind nach F. Becke monoklin. a : b : c = 1,8360 : 1 : 0,3151 ; $\beta = 66^0 0'$. Beobachtete Formen a (100), b (010), c (001), d ($\bar{1}01$), m (110). Die Krystalle sind tafelförmig nach a, die aus Petroleumäther nach der Queraxe gestreckt. Betreffs der optischen Eigenschaften vgl. das Original. Das *Baryumsalz*, $(C_3H_2Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$ ($4H_2O$?), durch Neutralisiren der alkoholischen Säurelösung mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet büschelförmige, sehr leicht verwitternde Nadeln. Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen, vollständig bei 130° in Kohlensäure, Brombaryum und unsymmetrisches *Dibromäthylen* $CH_2{=}CBr_2$(5):



$$(C_3H_2Br_3O_2)_2Ba = 2\,CO_2 + BaBr_2 + 2\,C_2H_2Br_2.$$

Durch einmaliges Aufkochen mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Kalihydrat wird die *Tribrompropionsäure* in *Dibromacrylsäure* übergeführt. Das durch schnelle Abkühlung ausfallende Salzgemenge wird abgesaugt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt,

(1) Derselbe wurde in fast theoretischer Menge gewonnen durch Eintropfen des Broms in den mit dem doppelten Volumen Eisessig vermischten Allylalkohol. Vgl. JB. f. 1880, 772, Note (4). — (2) JB. f. 1873, 546. — (3) Daselbst, 549. — (4) Die Säure ist auf dem gleichen Wege schon von Michael und Norton (JB. f. 1880, 772) dargestellt. Vgl. auch Linnemann und Penl, JB. f. 1875, 520. — (5) JB. f. 1879, 384.

die dadurch aufgenommene Säure aus Petroleumäther umkrystallisirt und so in warzigen Krystalldrusen erhalten, die bei 85⁰ schmelzen. Sie erwies sich durch ihr Verhalten, die Analyse des *Blei-* und *Silbersalzes* sowie die Zersetzung mit Barythydrat als identisch mit der Dibromacrylsäure aus Mucobromsäure von Jackson und Hill (1). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180⁰ lieferte sie sehr geringe Mengen des obigen Dibromäthylens. Sie verbindet sich in der Kälte nicht mehr mit Brom, bei 100⁰ entsteht *Tetrabrompropionsäure* $C_3H_2Br_4O_2$, die aus Petroleumäther in bei 125 bis 126⁰ schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Dieselbe verhält sich gegen Lösungsmittel ganz ähnlich der Monobromacrylsäure und Tribrompropionsäure, sie schmilzt unter Wasser, löst sich auch in Schwefelsäure ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit Wasser oder Basen wird sie sehr leicht in Kohlensäure, Bromwasserstoff und *Tribromäthylen* zerlegt, weshalb Salze nicht darstellbar sind. Die Ueberführung der Säure in *Tribromacrylsäure* durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung auf 60⁰ gelang aus demselben Grunde nur unter Verlusten. Die *Tribromacrylsäure* $C_3HBr_3O_2$ krystallisirt aus Petroleumäther in meſsbaren Krystallen, welche bei 117⁰ schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie die vorher beschriebenen Säuren verhalten. Sie wurde auch aus Tribrompropionsäure durch Bromwasserstoffabspaltung und Anlagerung von Brom erhalten (wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Brompropiolsäure). Die auf letzterem Wege erhaltenen Krystalle zeigten mehr pyramidalen, die auf ersterem mehr prismatischen Habitus. System triklin. a : b : c = 1,1279 : 1 : 1,1496. $\alpha = 89^0 13'$, $\beta = 62^0 26'$, $\gamma = 91^0 14'$. Beobachtete Flächen b (010), r (110), l (1$\bar{1}$0), o ($\bar{1}$11), u ($\bar{1}\bar{1}$1), bei den prismatischen Krystallen noch m (210), n (2$\bar{1}$0) und eine rauhe Fläche c (001). Das *Baryumsalz* $(C_3Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$, aus der alkoholischen Säurelösung mittelst Baryumcarbonat dargestellt, bildet seideglänzende Nadeln, die bei 80 bis 85⁰ entwässert werden. Gleiches Verhalten zeigt das analog erhaltene *Calcium-*

(1) JB. f. 1878, 711.

salz, $(C_3Br_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Die Tribromacrylsäure wird schwerer zersetzt als Tetrabrompropionsäure; ihr Baryumsalz zerfällt mit Wasser auf 115 bis 120° erhitzt glatt in Kohlensäure, Baryumcarbonat und Tribromäthylen : $(C_3Br_3O_2)_2Ba + H_2O = CO_2 + CO_3Ba + 2C_2HBr_3$. Versuche, sie durch Bromaddition in Perbrompropionsäure zu verwandeln, hatten negativen Erfolg. — Die als Ausgangsmaterial benutzte Dibrompropionsäure liefert bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali *Acetylen*. Für die besprochenen Säuren werden folgende Constitutionsformeln aufgestellt : Dibrompropionsäure CH_2Br-$CHBr$-CO_2H, Bromacrylsäure $CHBr{=}CH$-CO_2H, Tribrompropionsäure $CHBr_2$-$CHBr$-CO_2H, Dibromacrylsäure $CBr_2{=}CH$-CO_2H, Tetrabrompropionsäure CBr_3-$CHBr$-CO_2H, Tribromacrylsäure $CBr_2{=}CBr$-CO_2H.

Bromacrylsäure $CH_2{=}CBr$-$COOH$ (aus *α*- und *α-β-Dibrompropionsäure)* krystallisirt nach K. Haushofer (1) monosymmetrisch. a : b : c = 2,7561 : 1 : 2,2488; $\beta = 77^0 33'$. Farblose papierdünne Tafeln der Combination a = $\infty P \infty (100)$, p = $\infty P (110)$, c = $0P(001)$, r = $P\infty(10\bar{1})$, selten und sehr schmal s = $-{}^{19}/_3 P\infty$ (19.0.3) und an sehr kleinen, durch Sublimation erhaltenen Kryställchen d = $P\infty(011)$. Winkel a : p = 69°37', a : c = 77°33', c : r = 44°2'. Die Auslöschungsrichtungen auf a parallel und normal zu den Kanten a/p. *Bromacryls. Kalium* $CH_2{=}CBr$-$COOK$ krystallisirt im rhombischen System. a : b : c = 2,5802 : 1 : 0,3309. Farblose, sehr dünne Tafeln mit den Flächen a = $\infty \check{P} \infty (100)$, o = $\bar{P}\,{}^5/_2(255)$ und p = $\infty P(110)$, vereinzelt $2\check{P}2(211)$, $4\check{P}4(411)$, $20\check{P}20(20.1.1)$, $\infty \bar{P}\,{}^7/_6(670)$. Sämmtliche Pyramiden- und Domenflächen sind äufserst schmal. Winkel o : a = 87°9', o : o = 37°30'. Auslöschungen auf a diagonal.

H. B. Hill und C. W. Andrews (2) haben ebenfalls die *Dibromacrylsäure* aus der Tribrompropionsäure (aus *β*-Monobromacrylsäure von Tollens und Wagner) untersucht und mit der von Hill und Jackson (3) aus der Mucobromsäure

(1) Zeitschr. Kryst. **6**, 128. — (2) Ber. 1881, 1676. — (3) JB. f. 1878, 711.

erhaltenen Dibromacrylsäure identisch gefunden. Die Säure schmilzt bei 85 bis 86°. 100 Thle. der bei 18° gesättigten Lösung enthalten 4,96 Thle. der Säure. Das *Baryumsalz* $(C_3HBr_2O_2)_2Ba + H_2O$ verliert das Krystallwasser langsam bei 100°; 100 Thle. der bei 18° gesättigten Lösung enthalten 5,89 Thle. wasserfreies Salz. Das *Calciumsalz* $(C_3HBr_2O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet lange Nadeln, das wasserfreie *Kaliumsalz* Blättchen. Das *Bleisalz* enthält, der früheren Angabe entgegen, 1 Mol. Wasser. H. B. Hill und C. F. Mabery (1) haben die aus obiger Dibromacrylsäure durch Chlor und die aus der analogen Dichloracrylsäure (2) durch Brom entstehenden *Dichlordibrompropionsäuren* $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$ mit einander verglichen und verschieden gefunden. *α-Dichlordibrompropionsäure* bildet sich aus Dichloracrylsäure (Schmelzpunkt 85 bis 86°) und Brom bei 100°. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Sie krystallisirt in triklinen, bei 94 bis 95° schmelzenden Prismen. Nach W. H. Melville ist a : b : c = 1,034 : 1 : 1,062. A = 108°52′, B = 76°31½′, C = 91°. Beobachtete Formen (100)(010)(001) (101)$(10\bar{1})$(011)$(0\bar{1}\bar{1})$(110)$(1\bar{1}0)$. Das *Silbersalz* $C_3HCl_2Br_2 . O_2Ag$ fällt aus der wässerigen Säurelösung durch Silbernitrat in flachen gezackten Nadeln aus, welche sich beim Erwärmen leicht zersetzen. Das leicht lösliche *Baryumsalz* $(C_3HCl_2Br_2O_2)_2Ba$ bildet lange Nadeln. — *β-Dichlordibrompropionsäure* wird durch Einleiten eines kräftigen Chlorstroms im Sonnenlicht in reine geschmolzene Dibromacrylsäure, bis das Product bei 100° wieder fest wird, erhalten. Sie krystallisirt in gut ausgebildeten, bei 118 bis 120° schmelzenden Prismen, die nach Melville dem monoklinen System angehören. a : b : c = 2,393 : 1 : 1,731; β = 46°9′. Beobachtete Formen (100) (110) (111) $(10\bar{2})$. Gegen Lösungsmittel verhält sich die Säure wie die isomere. Das *Silbersalz* bildet dicke Nadeln, das *Baryumsalz* enthält 2 Mol. Wasser, seine Lösung zersetzt sich beim Erwärmen in Kohlensäure, Chlorbaryum und Dibromchloräthylen. Dieselben haben aus der

(1) Ber. 1881, 1679. — (2) Bennett und Hill, JB. f. 1879, 606.

Dibromacrylsäure durch Brom ebenfalls *Tetrabrompropionsäure* vom Schmelzpunkt 125° dargestellt, sowie deren *Silbersalz* $C_3HBr_4O_2Ag$ und *Baryumsalz* $(C_3HBr_4O_2)_2Ba + H_2O$. Die Verschiedenheit der beiden Dichlordibrompropionsäuren führt, wie Hill (1) erwähnt, zur Verwerfung der früher aufgestellten Formel CHX=CX-COOH für Dichlor- resp. Dibromacrylsäure aus Schleimsäure, für welche vielmehr die Formel CX_2=CH-COOH kaum vermeidlich erscheint.

Brompropiolsäure verbindet sich nach C. F. Mabery und R. Lloyd (2) leicht mit Jod beim Erwärmen mit einer ätherischen Lösung der berechneten Menge Jod am Rückflußkühler zu *Dijodbromacrylsäure* $C_3HBrJ_2O_2$. Dieselbe wird nach dem Verdunsten des Aethers aus dem Rückstande durch warmes Wasser ausgezogen und aus heißem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet flache sechsseitige Blättchen, löst sich wenig in kaltem Wasser (in 48,37 Thln. von 20°), leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt bei 160° und sublimirt bei höherer Temperatur. Am Lichte färbt sie sich oberflächlich gelb. Das *Baryumsalz* $(C_3BrJ_2O_2)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in flachen, sternförmig gruppirten Prismen, löslich in 6,57 Thln. Wasser von 20°, das *Calciumsalz* $(C_3BrJ_2O_2)_2Ca$ in verästelten, sehr leicht löslichen Nadeln. Das *Silbersalz* $C_3BrJ_2O_2Ag$ fällt aus der Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als voluminöser, aus schiefen Prismen bestehender schwerlöslicher Niederschlag. Das *Kaliumsalz* $C_3BrJ_2O_2K + 2H_2O$ bildet schiefe, sehr lösliche Prismen. Die schon kurz beschriebene (3) *Chlorbromacrylsäure* $C_3H_2ClBrO_2$ scheidet sich aus einer Lösung von Brompropiolsäure in bei 0° gesättigter Salzsäure innerhalb 24 Stunden vollständig in Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt; sie setzt sich hierbei anfangs ölig ab und krystallisirt dann in länglichen flachen Prismen oder Nadeln. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Wasser (in 17,41 Thln. von 20°). Das *Baryum-*

(1) Ber. 1881, 1682. — (2) Am. Chem. J. 3, 124. — (3) JB. f. 1879, 607.

salz $(C_3HClBrO_2)_2Ba + 2H_2O$ bildet flache monokline Prismen, löslich in 6,985 Thln. Wasser von 20°, das *Calciumsalz* $(C_3HClBrO_2)_2Ca + 4H_2O$ verästelte, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Silbersalz* $C_3HClBrO_2Ag$, aus der Lösung der Säure durch Silbernitrat und Ammoniak gefällt, mikroskopische, fast unlösliche Nadeln, das *Kaliumsalz* $C_3HClBrO_2K$ Büschel unregelmäfsiger Prismen. Mit Brom verbindet sich die freie Säure in chloroformischer Lösung zu einer bei 98° schmelzenden *Chlortribrompropionsäure.*

E. Frank (1) ist von dem Monochloraldehyd ausgehend zur *β-Chlormilchsäure* und *Glycerinsäure* gelangt. Der Monochloraldehyd wurde durch Zersetzung von Monochloracetal mit Schwefelsäure dargestellt und, da er nicht rein erhalten werden konnte, sogleich durch Zusatz von Blausäure und Stehenlassen der von der überschüssigen Blausäure auf dem Wasserbade befreiten Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure in *β-Chlormilchsäure* $CH_2Cl.CH(OH).COOH$ übergeführt, welche durch Aether ausgezogen wurde. Dieselbe krystallisirt ausgezeichnet leicht in flächenreichen schiefen (2) rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 71°. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich, aber nicht zerfliefslich. Ihre Salze krystallisiren gut mit Ausnahme des gummiartigen, äufserst leicht löslichen *Baryum-* und *Bleisalzes*, des sehr zersetzlichen *Silbersalzes* und des höchst hygroskopischen, im trockenen Zustande schon bei 60° unter beginnender Zersetzung schmelzenden *Kaliumsalzes.* Das *Calciumsalz* $(C_3H_4ClO_3)_2Ca + 3H_2O$ bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht lösliche Tafeln von monoklinem Habitus. Gleiches Verhalten zeigt das *Zinksalz* $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$. Das *Mangansalz* $(C_3H_4ClO_3)_2Mn + 3H_2O$ krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in schön rosenrothen Blättchen. Das *Kupfersalz* $(C_3H_4ClO_3)_2Cu$ scheidet sich aus heifs gesättigter Lösung in seideglänzenden grünen Blättchen ab. Der *Methyläther* bildet eine auch bei

(1) Ann. Chem. 206, 338. — (2) Vgl. dagegen Haushofer, JB. f. 1880, 775.

starker Kälte nicht erstarrende, bei 185 bis 187° destillirende Flüssigkeit. Der *Aethyläther* $C_3H_4ClO_2 . OC_2H_5$ bildet eine farblose, fettig anzufühlende Krystallmasse, welche bei 37° schmilzt und bei 205° (uncorr.) siedet. Beide Aether lösen sich in Wasser ziemlich reichlich. Die Ueberführung der β-Chlormilchsäure in *Glycerinsäure* gelingt am leichtesten durch Schütteln ihres Calciumsalzes in kalter wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge Silberoxyd; die erhaltene Säure wurde durch Ueberführung in β-Jodpropionsäure vermittelst Jodwasserstoffsäure identificirt.

P. Melikoff (1) hat Seine (2) Untersuchung der *Chlormilchsäure* auch anderen Ortes mitgetheilt. Einem Referate (3) darüber entnehmen wir nur die Angabe, dafs sowohl die aus Acrylsäure durch unterchlorige Säure, als die aus der Glycerinsäure durch Erhitzen mit Salzsäure entstehende Chlormichsäure beim Erhitzen ihres Silbersalzes mit Wasser auf 120° in Glycerinsäure übergeht. Dieselbe Umwandlung erleidet Chlormilchsäure durch feuchtes Silberoxyd.

Nach Demselben (4) verbindet sich *Glycidsäure* (5) ebenso leicht wie mit Chlor- und Bromwasserstoff auch mit *Jodwasserstoff* zur *β-Jodmilchsäure* $CH_2J . CH(OH)COOH$. Diese krystallisirt aus der ätherischen Lösung in ziemlich grofsen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 100 bis 101° (6), die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Das *Calciumsalz* $(C_3H_4JO_3)_2Ca + 3 H_2O$ wurde durch Verdunsten der Lösung als pulverige unkrystallinische Masse erhalten. Das analog dargestellte *Zinksalz* $(C_3H_4JO_3)_2Zn$ ist ein krystallinisches Pulver. Das *Silbersalz* zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Jodsilber. Alkoholische Kalilösung zersetzt die Säure wieder in Jodwasserstoff und Glycidsäure. Melikoff beschrieb ferner zwei neue Salze der *Glycidsäure*. Das *Ammoniumsalz*

(1) Z. rusk. chim. obsc. **13**, 155 u. 211. — (2) JB. f. 1879, 608; f. 1880, 176. — (3) Chem. Centr. 1881, 354 u. 615. — (4) Ber. 1881, 937. — (5) JB. f. 1850, 777. — (6) Die drei β-halogenisirten Milchsäuren zeigen eine constante Schmelzpunktsdifferenz von 11°.

$C_3H_5(NH_4)O_3$ scheidet sich aus der mit Ammoniak gesättigten ätherischen Lösung der Säure als klebrige Masse aus, die über Schwefelsäure bald krystallinisch wird; die prismatischen Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich und entwickeln mit schwachen Basen Ammoniak (Unterschied von Isoserin). Das *Zinksalz* $(C_3H_5O_3)_2Zn + H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit Zinkcarbonat dargestellt; aus der wässerigen Lösung wird es durch Aether als eine klebrige Masse niedergeschlagen, die beim Trocknen pulverig wird. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

E. Erlenmeyer (1) hat gefunden, dafs *Glycerinsäure* sowie *Weinsäure* beim Destilliren mit saurem schwefels. Kali eine sehr reiche Ausbeute an *Pyrotraubensäure* liefert. Er ist der Ansicht, dafs letztere durch Umlagerung aus einer zuerst entstehenden α-Hydroxyacrylsäure gebildet werde : $CH_2(OH).CH(OH).COOH - H_2O = CH_2{=}C(OH)\text{-}COOH = CH_3.CO\text{-}COOH$ und sieht hierin eine Bestätigung Seiner (2) Annahme, dafs tertiäre Alkohole, in denen zwei Affinitäten des Radicals $\overset{\prime\prime\prime}{C}(OH)$ durch zwei Affinitäten *eines* Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in *Ketone* übergehen, ebenso wie analoge secundäre Alkohole in *Aldehyde*. Eine Besprechung analoger Fälle wird angeknüpft.

Brenztraubensäure verbindet sich nach C. Böttinger (3) mit *Benzonitril* zu der Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O_4$ (4), wenn man 1 Mol. in kalter Schwefelsäure löst und dann allmählich 2 Mol. Benzonitril hinzufügt. Die auf Eis gegossene Lösung scheidet die neue Verbindung ab, die durch Krystallisiren aus Aceton in vierseitigen, übereinander geschobenen, bei 172° unter Gasentwickelung schmelzenden Tafeln erhalten wird. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, spurenweise in heifsem, schwer in Aether, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in heifsem Aceton. Sie schmeckt sehr bitter, ist aber nicht giftig, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Kali gekocht liefert sie Benzoësäure und Ammoniak. Mit *Benzoyl-*

(1) Ber. 1881, 320. — (2) In der JB. f. 1880, 871 besprochenen Abhandlung. — (3) Ber. 1881, 1599. — (4) Vgl. Hepp u. Spiefs, JB. f. 1876, 739.

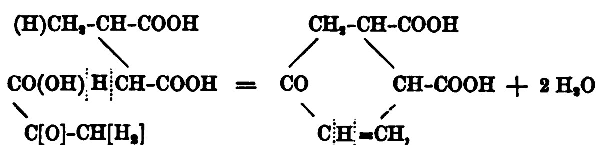
cyanid liefert Brenztraubensäure die bei 145° schmelzende Verbindung $C_{19}H_{20}N_2O_4$.

Nach C. Böttinger (1) läfst sich *Brenztraubensäureäthyläther* leicht gewinnen, indem man ein Gemisch gleicher Volumina Brenztraubensäure und Alkohol vorsichtig mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt, die erkaltete Flüssigkeit in Aether giefst, der auf Wasser schwimmt und den Aether verdunstet. Er löst sich schwer in kaltem Wasser und zerfällt dadurch schnell in Säure und Alkohol; wird die wässerige Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von *basisch-hydruvins. Baryt.* Der Brenztraubensäureäther zersetzt sich bei der Destillation; das um 130° Destillirende (die Hauptmenge) bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Essigsäure und Brenztraubensäure erinnerndem Geruch.

C. Böttinger (2) besprach die *Condensationen der Brenztraubensäure.* Die Brenztraubensäure theilt mit der Glyoxylsäure und wahrscheinlich vielen anderen Säuren die Eigenschaft, mit den Elementen des Wassers derart in Reaction zu treten, dafs ihre Moleküle theils oxydirt, theils reducirt werden. Während aber diese Processe bei der sehr einfach gebauten Glyoxylsäure glatt verlaufen und leicht zu deuten sind, veranlassen sie bei der Brenztraubensäure Condensationen, deren Möglichkeit auf der Anwesenheit der Methylgruppe beruht. Die Gleichartigkeit im Verhalten der beiden Säuren ergiebt sich aus früheren Untersuchungen von Böttinger, die gegenwärtige Mittheilung bezieht sich auf die der Brenztraubensäure eigenthümlichen Condensationen. 1. Beim Kochen von 5 Thln. Brenztraubensäure mit 3 Thln. Barythydrat und so viel Wasser, dafs das Gemisch bei 140° siedet, entstehen *Kohlensäure*, *Essigsäure*, *Brenzweinsäure* und *Uvinsäure.* Zunächst entsteht hierbei durch Oxydation Kohlensäure und Essigsäure und durch gleichzeitige Reduction Milchsäure, welche sich mit der nascirenden Essigsäure zu Brenzweinsäure condensirt : $2 CH_3 . CO . COOH + H_2O = CH_3 .$

(1) Ber. 1881, 316. — (2) Ann. Chem. **208**, 122.

COOH + CO_2 + CH_3.CH(OH).COOH; CH_3.CH(OH)COOH + CH_2(H)COOH = CH_3.CH(COOH).CH_2.COOH + H_2O. Auch die Bildung der Mesaconsäure resp. Citraconsäure aus Brenztraubensäure (1) ist so zu deuten, nämlich durch Condensation der Brenztraubensäure und Essigsäure : CH_3.C(O).COOH + CH(H_2)COOH = CH_3.C(COOH)=CH.COOH + H_2O. Schwieriger ist die Bildung der Uvinsäure zu erklären. Böttinger meint, dafs aus je einem Mol. Essigsäure Milchsäure und Brenztraubensäure, oder aus einem Mol. Brenzweinsäure und einem Mol. Brenztraubensäure zunächst eine Säure $C_8H_8O_5$ entstehe, die vielleicht mit der *Carbopyrotritarsäure* von Harrow (2) identisch ist :



aus welcher dann durch Abspaltung von CO_2 Uvinsäure hervorgeht. Die Bildung von Benzoësäure beim Schmelzen der Uvinsäure mit Kali konnte Er nicht wieder beobachten. — 2. Fügt man zur wässerigen Lösung der Brenztraubensäure überschüssiges Barytwasser, so entsteht ein pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen in *kohlens.*, *oxals.*, *uvitins.*, *uvitons.* und etwas *essigs.* (?) Baryt umsetzt. Essigsäure löst den Niederschlag leicht. Kohlensäure zersetzt ihn unter Bildung von kohlens. und leicht löslichem *hydruvins. Baryum.* Die *Hydruvinsäure* (3) bildet einen unkrystallisirbaren Syrup. Sie besitzt nach der Analyse ihrer Salze die Formel $C_6H_{10}O_7$ und entsteht aus zwei Mol. Brenztraubensäure und einem Mol. Wasser : CH_3.C(OH)(COOH)-O-C(OH)(COOH)CH_3. Das *Baryumsalz*, $C_6H_8BaO_7$ (bei 100°getrocknet), wird aus der concentrirten Lösung durch

(1) Ann. Chem. **188**, 306. — (2) JB. f. 1880, 822. Böttinger bemerkt mit Recht, dafs die Analysen des carbopyrotritars. Silbers besser zu der Formel $C_8H_6Ag_2O_5$ als zu $C_8H_8Ag_2O_6$ (Harrow) stimmen. — (3) Ber. 1872, 956.

Alkohol als feinkörniges Pulver gefällt. Das *Zinksalz*, $C_6H_8ZnO_7$ (bei 100⁰ getrocknet), wird in derselben Weise als körniges Pulver erhalten. Das *Calciumsalz*, $C_6H_8CaO_7$ (bei 100⁰ getrocknet), ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich. Der oben erwähnte Barytniederschlag ist *basisch-hydruvins. Baryum* von etwas variirender, meist der Formel $C_{21}H_{30}Ba_5O_{28}$ entsprechender Zusammensetzung. Durch Kochen desselben mit Wasser entsteht nun gleichzeitig ein in *Uvitinsäure*, $C_9H_8O_4$, *Oxalsäure* und *Kohlensäure* zerfallendes Oxydations- und Condensationsproduct und Milchsäure als Reductionsproduct : $5C_3H_4O_3 = C_9H_8O_4 + C_2H_2O_4 + CO_2 + 2H_2O + C_3H_6O_3$, welche jedoch ihrerseits sich mit 2 Mol. Brenztraubensäure zu *Uvitonsäure* vereinigt, die nach Böttinger die Formel $C_9H_{14}O_9$ besitzt. Diese Processe werden ebenfalls in Constitutionsformeln ausgedrückt. — 3. Wird eine ätherische oder alkoholische Lösung von Brenztraubensäure oder Brenztraubensäureäther mit alkoholischem Ammoniak versetzt, oder Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Brenztraubensäureäthers geleitet, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher nach der Analyse als ein Gemisch von *imidobrenztraubens. Ammoniak*, $C_3H_8N_2O_2$ und *Imidobrenztraubensäureamid*, $C_3H_6N_2O$, erscheint. Der Körper ist sehr unbeständig, zersetzt sich schon bei 81⁰ und verwandelt sich bei 110⁰ in eine gefrittete Masse, welche in höherer Temperatur schmilzt und Ammoniak, Acetamid, Pyrrol und Pyridinbasen entwickelt. Er löst sich leicht in kaltem Wasser; die Lösung reagirt alkalisch und entwickelt beim Kochen mit Alkalien Ammoniak. Die mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung entwickelt beim Destilliren etwas Acetaldehyd. Die frisch bereitete wässerige Lösung giebt 1) mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag von *imidobrenztraubens. Silber*, $C_3H_4AgNO_2$, welcher sich am Lichte gelb und beim Erhitzen oder Kochen unter Zersetzung schwarz färbt. 2) Mit Bleisalzen entsteht ein in heifsem Wasser löslicher feinpulveriger Niederschlag von *imidobrenztraubens. Blei*, $(C_3H_4NO_2)_2Pb$. 3) *Quecksilberoxydsalze* geben nur in der Hitze, Quecksilberoxydulsalze schon in der Kälte weifse Niederschläge. 4) *Eisenchlorid* bewirkt zunächst eine

äunliche Fällung, welche bald verschwindet und einer intensiv augrünen Färbung Platz macht, die beim Erhitzen in braunth umschlägt. 5) Ferridcyankalium wird zu Ferrocyankalium ducirt, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul abgeschieden.

Beim Kochen zerfällt die Lösung in *Kohlensäure*, *Ammoak*, *Uvitoninsäure*, $C_8H_7NO_4$, und *Uvitaminsäure*, $C_9H_{13}NO_7$: $C_3H_8N_2O_2 + H_2O = CO_2 + C_8H_7NO_4 + C_9H_{13}NO_7 + 10NH_3$. ie ersteren sind wieder die Oxydationsproducte, die Uvitaminure ist das Reductionsproduct des unter gleichzeitiger Condention verlaufenden Processes. Die zerfliefsliche, nicht krystalirbare *Uvitaminsäure* ist von der schwer löslichen Uvitoninure leicht zu trennen. Ihr *Baryumsalz*, $C_9H_{11}BaNO_7 + H_2O$ ei 120° getrocknet), trocknet zu einer spröden Masse ein und twickelt beim Erhitzen Ammoniak, viel Pyrrol und hochdende Basen. Das *Silber-* und *Bleisalz* sind feinpulverige iederschläge, das *Zinksalz*, $C_9H_{11}ZnNO_7$, ist in Wasser sehr cht, in Alkohol nicht löslich. Die Uvitoninsäure ist schon üher (1) beschrieben.

Nach Shadwell (2) krystallisirt *saures malons. Natrium*, $aH(COO)_2CH_2 + H_2O$ (3), rhombisch. a : b : c = 0,6391 : : 0,4175. Beobachtete Formen : c = (001)0P, o = (111)P, = (010)∞P̆∞, n = (120)∞P̆2, m = (110)∞P, a = (110)∞P̄∞. eist dicke Prismen, nach der Verticalaxe entwickelt mit vorrrschendem Brachypinakoïd, einzelne auch tafelförmig nach c. Vinkel : o : o = 38°18′, o : o′ = 61°59′. Vollkommen spaltar nach c, deutlich (etwas muschelig) nach a. Optische Axenbene a, Axe c erste Mittellinie, negativ. Für Na ergeben sich ie Axenwinkel 2E = 55°21′, $2H_a$ = 37°24′, $2H_o$ = 161½°.

K. Haushofer (4) hat die Krystallform mehrerer *malons. alze* beschrieben. *Neutrales Kaliumsalz*, $CH_2(COOK)_2 + H_2O$. ystem monosymmetrisch. a : b : c = 1,4945 : 1 : 0,9174; = 61°15′. Farblose kurzprismatische luftbeständige Krystalle

(1) JB. f. 1880, 820; vgl. auch diesen JB. weiter unten. — (2) Zeitschr. ryst. 5, 316. — (3) Laut Zeitschr. Kryst. 6, 121, Anm. — (4) Zeitschr. ryst. 6, 120.

mit den Flächen p = ∞P(110), c = 0P(001), a = ∞P∞(100), o = P(Ī11), v = 2P(22Ī), y = −2P(221), s = P∞(Ī01), x = 2P∞(20Ī), von denen a, s und x meistens sehr klein sind oder fehlen. Gemessene Winkel p : p = 105°18′, c : p = 73°2′, o : o = 84°32′. Die Auslöschungsrichtungen im parallelen polarisirten Lichte auf p schneiden die Kante a/p unter etwa 10 bis 12°. — *Saures Kaliumsalz*, $CH_2(COO)_2HK$. System monosymmetrisch. a : b : c = 1,1981 : 1 : 0,8121; β = 43°8′. Wasserhelle, luftbeständige, kurzprismatische Krystalle mit gewölbten oder verkümmerten Endflächen. Beobachtete Flächen: p = ∞P(110), c = 0P(001), b = ∞P∞(010), d = P∞(011), sehr selten ∞P∞(100). Gemessen d : d = 58°4′, d : p = 36°45′, p : p = 78°37′. Sehr vollkommen spaltbar nach d, welches als Krystallfläche nicht meſsbar ist. Die Auslöschungsrichtungen im parallelen polarisirten Lichte auf p schneiden die vordere Prismenkante unter circa 59°. *Calciumsalz*, $CH_2(COO)_2Ca + 2H_2O$. System monosymmetrisch. a : b : c = 2,0147 : 1 : 1,9623; β = 73°39′. Farblose, stark glänzende, flachprismatische Krystalle, meist vielfach aggregirt. Flächen c = 0P(001), p = ∞P(110), r = P∞(10Ī), d = −½P∞(102), a = ∞P∞(100). Die Flächen der Zone c a r sind stark gestreift parallel der Zonenaxe. *Mangansalz*, $CH_2(COO)_2Mn + 2H_2O$. System rhombisch. a : b : c = 0,7668 : 1 : 0,8467. Sehr kleine, stark glänzende prismatische Krystalle der Combination ∞P(110), P(111), 0P(001). Gemessene Winkel (110) : (1Ī0) = 74°57′, (110) : (111) = 35°16′. *Zinksalz*, $CH_2(COO)_2Zn + 2H_2O$. System monosymmetrisch. a : b : c = 1,7651 : 1 : 1,0100; β = 59°23′. Sehr klare, farblose, starkglänzende, prismatische Krystalle der Combination: c = 0P(001), p = ∞P(110), a = ∞P∞(100), o = −P(111), r = 2P∞(20Ī). Winkel c : o = 37°18′, o : o = 63°38′, a : o = 48°32′. Ebene der optischen Axen ∞P∞(010); auf c im convergenten polarisirten Lichte ein Axenbild sichtbar. *Cadmiumsalz*, $CH_2(COO)_2Cd + 4H_2O$. System monosymmetrisch. a : b : c = 2,5365 : 1 : 1,0040; β = 66°29′. Scharfprismatische, nach b tafelförmige,

ftbeständige Krystalle, in der Regel zu Aggregaten mit gemeinsamer Klinodiagonale verbunden. Beobachtete Flächen : = ∞P(110), b = ∞P∞(010), c = 0P(001), r = P∞(011), und c meist sehr schmal. Winkel p : p = 133°28′, p : c = 80°56′, b : r = 47°22′. Spaltbar nach c. Die Schwingungsrichtungen des polarisirten Lichtes auf b schneiden die Kante b/p unter 41 bis 42° im stumpfen, unter 48 bis 50° im spitzen Winkel β. *Kupfersalz,* $CH_2(COO)_2Cu + 3H_2O$. System rhombisch. a : b : c = 0,9878 : 1 : 0,8477. Luftbeständige, glänzende, blaue Krystalle. Die kleineren, ringsum ausgebildeten zeigen die Flächen o = P(111), r = 3/2P(332), s = 4/3P(443), = 4/5P(445), t = 13/3P(13.13.3), d = 2P̆∞(021), c = 0P(001), ∞P(110) angedeutet. Der treppenförmige Aufbau mit einer oscillatorischer Combinationsstreifung der Pyramiden und des Prismas beeinträchtigt die Messungen. o : c = 50°21′, : o = 65°30′. Häufig eigenthümliche Vierlingskrystalle mit gemeinschaftlicher basischer Fläche. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Axen das Mikropinakoïd ∞P̄∞(100); erste Mittellinie die Verticalaxe. Axenwinkel klein, Doppelbrechung positiv, $\varrho < v$. — *Kobaltsalz,* $CH_2(COO)_2Co + 2H_2O$. Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 1,6797 : 1 : 1,0005; β = 58°14′. Himbeerrothe Krusten und Aggregate von sehr kleinen glänzenden Krystallen der Combination : o = —P(111), p = ∞P(110), c = 0P(001), a = ∞P∞(100), r = + 7/4P∞ (104). Winkel c : p = 72°25′, c : a = 58°14′, c : o = 37°0′.

Malonaminsäure krystallisirt nach Haushofer (1) rhombisch. a : b : c = 0,7111 : 1 : 1,2117. Sehr kleine wasserhelle, zu sternförmigen Gruppen verwachsene Krystalle der Combination p = ∞P̆3/2(230), o = P(111), b = ∞P̆∞(010). b und p sind meist bauchig. Winkel (111) : (1̄11) = 63°4′, (111) : (1̄11) = 94°35′. Ebene der optischen Axen 0P(001), erste Mittellinie die Makrodiagonale b, Axenwinkel klein.

E. Bourgoin (2) hat Seine (3) Versuche über die Ein-

(1) Zeitschr. Kryst. 8, 126. — (2) Ann. chim. phys. [5] 22, 298. — (3) JB. f. 1880, 782.

wirkung von *Brom* und *Wasser* auf *Malonsäure* nochmals mitgetheilt, ohne jedoch die Untersuchung von Petri (1) zu erwähnen. Unter den Producten der Erhitzung auf 160° findet Er jetzt ebenfalls etwas *Tribromessigsäure* auf.

M. Conrad, C. A. Bischoff und M. Guthzeit (2) haben die *Synthesen mittelst Malonsäureester* fortgesetzt. 1) Ueber *Nitrosomalonsäureester* und dessen Derivate ist bereits berichtet worden (3). 2) Ueber *Monochlormalonsäureester* und *Tartronsäure*. Dem früheren Referat (3) ist Folgendes hinzuzufügen. Die Ausbeute an *Tartronsäure* war eine schwankende und unsichere; endlich wurde nachstehendes Verfahren aufgefunden, nach dem jedesmal 20 bis 25 Proc. der theoretischen Menge erhalten wurde : das Verseifungsproduct des Chlormalonsäureesters mit Kalihydrat wird mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbad möglichst concentrirt, dann mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure versetzt, die Masse mit Gyps vermischt bis sie pulverförmig wurde und über Schwefelsäure und Natronkalk, zuletzt bei 100° getrocknet, endlich mit Aether extrahirt. Die reine Tartronsäure krystallisirt aus Wasser in weifsen, harten, glasglänzenden Prismen, $2 C_3H_4O_5 + H_2O$, die sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether lösen und über Schwefelsäure unter Verlust des Krystallwassers trübe werden. Die im Exsiccator oder bei 100° entwässerte Säure löst sich auch in Aether leicht, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 110 bis 120° und schmilzt bei 185 bis 187° unter Zersetzung. Ihre Lösung giebt mit Bleiacetat einen krystallinischen Niederschlag des auch in kochendem Wasser sehr schwer löslichen *neutralen Bleisalzes*, $C_3H_2O_5Pb$. Das *Natriumsalz*, $C_3H_2O_5Na_2$, ist krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, ebenso verhält sich das *Kaliumsalz*. Die Lösung des neutralen Ammonsalzes giebt mit Silbernitrat käsige Flocken des aus viel heifsem Wasser in Nadeln krystallisirenden, beim Erhitzen verpuffenden *Silbersalzes*, $C_3H_2O_5Ag_2$; mit *Chlorbaryum*,

(1) JB. f. 1875, 528. — (2) Ann. Chem. **209**, 211. — (3) JB. f. 1880, 786.

Chlorcalcium und *Zinkacetat* flockige Niederschläge, mit *Mangansulfat* eine weifse krystallinisch-blätterige Fällung, mit *Kupfersulfat* blaugrüne, durchsichtige Krystalle, mit *Mercuronitrat* eine weifse, mit *Kobaltnitrat* eine rothe, flockige, mit Nickelsulfat, *Quecksilberchlorid*, *Aluminium-* und *Magnesiumsulfat* keine Fällung. — Durch einen Ueberschufs von gesättigtem alkoholischem Ammoniak wird Chlormalonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur in *Chlormalonylamid*, $CHCl(CO.NH_2)_2$, verwandelt. Dasselbe krystallisirt in gut ausgebildeten Tafeln, ist leicht löslich in heifsem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton, schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei 175°. Durch anhaltendes Kochen von Chlormalonsäureester mit überschüssigem Anilin wird auch das Chlor durch den Anilinrest ersetzt und so *Anilidomalonylanilid*, $CH(NHC_6H_5)(CO.NHC_6H_5)_2$, erhalten. Dasselbe bildet bei 162° schmelzende Prismen. 3) Ueber *Aethyl-* und *Isobutylmalonsäureester* und deren Derivate (1). Aethylmalonsäureester wird bei 100° chlorirt, der *Aethylchlormalonsäureester*, $C_2H_5.CCl(COOC_2H_5)_2$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 228° und spec. Gewicht 1,110 bei 17°. Zur Verseifung desselben wurde, wie gewöhnlich, das anderthalbfache der berechneten Menge Kalihydrat verwendet. Die so erhaltene *Aethyltartronsäure*, $C_2H_5.CH(COOH)_2$, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Masse vom Schmelzp. 98°, die sich bei 180° in Kohlensäure und *α-Oxybuttersäure* spaltet; letztere entsteht auch bei anhaltendem Kochen von Aethylchlormalonsäureester mit Salzsäure. *Diäthylmalonsäure* gab beim Erhitzen mit 1 Mol. Brom auf 150° *Diäthoxalsäure*. *Isobutylmalonsäureester* ist schon beschrieben. Die freie *Isobutylmalonsäure*, $C_4H_9CH(COOH)_2$, ist eine krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 107° schmelzende Substanz. Bei der Verseifung des Isobutylchlormalonsäureesters wurde wie bei der des Chlormalonsäureesters verfahren und so *Isobutyltartronsäure*, $C_4H_9C(OH)(COOH)_2$, als nach längerer Zeit krystallinische, sehr zerfliefsliche, in Wasser,

(1) Auch mitgetheilt in Ber. 1881, 617; vgl. JB. f. 1880, 786 u. 751.

Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Masse erhalten. Sie schmilzt bei etwa 110 bis 114° und zersetzt sich bei 180° (nicht 150°) in Kohlensäure und *Hydroxyisobutylessigsäure*, C_4H_9.CH(OH)COOH. Vom *Zinksalz* der letzteren $(C_6H_{11}O_3)_2Zn + 2H_2O$ — leichte, seideglänzende Schuppen — lösen 100 Thle. Wasser bei 16° nur 0,121 Thle. (wasserfrei), während von leucins. 0,333 Thle. (1). Die freie Säure erstarrt zu feinen weifsen, bei 56° schmelzenden Blättchen, besitzt also denselben Schmelzpunkt wie die α-Oxyisobutylessigsäure von Erlenmeyer und Sigel (2) und Ley (3). Wird sie destillirt, so erhält man ein Oel, das bei circa 220° übergeht und nicht erstarrt; es ist der Analyse zufolge ein Gemenge der Säure mit deren Anhydrid.

Isobutters. Baryum, $(C_4H_7O_2)_2Ba + {}^1/_2 H_2O$, krystallisirt nach Sansoni (4) monosymmetrisch. a : b : c = 2,2871 : 1 : 3,8542; β = 52°51′. Beobachtete Formen : m = 110 (∞P), o = (1̄11) + P, a = (100) ∞P∞, r = (1̄01) + P∞, untergeordnet c = (001) 0P, d = (1̄02) + ½P∞. a, r, c, d sind gekrümmt. Winkel m : m′ = 57°28′, o : o′ = 47°15′, o : m = 16°35′. Deutlich spaltbar nach (010) ∞P∞. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie halbirt ungefähr den spitzen Winkel a : r.

G. A. Barbaglia und P. Gucci (5) haben die Producte der trockenen Destillation des *isobutters. Kalks* genauer (6) untersucht. Die Ausbeute an *Diisopropylketon* betrug bei den verschiedensten Verfahren nie mehr als ein Drittel des Destillats. 2 kg des trockenen Kalksalzes lieferten 600 g öliges Destillat und 100 g Wasser. Durch Fractioniren des ersteren wurden erhalten 110 g zwischen 55 und 120°, bestehend aus *Isobutyraldehyd* (55 bis 70°) (7) und *Pinakolin* (100 bis 107°), 220 g zwischen 120 und 130°, wesentlich Diisopropylketon, 125 g zwischen 130 und 165°, bestehend aus Isobuttersäure und einer

(1) Waage, JB. f. 1861, 381. — (2) JB. f. 1874, 618. — (3) JB. f. 1877, 669. — (4) Zeitschr. Kryst. **5**, 312. — (5) Gazz. chim. ital. **11**, 84. — (6) JB. f. 1874, 531. — (7) Vgl. Popoff, JB. f. 1873, 495, Anm. (5).

Substanz $C_7H_{14}O$ vom Siedepunkt 150 bis 152° *(Isopropylisopropylenketon)*, 65 g zwischen 165 und 200°, 70 g zwischen 200 und 250°. Durch Zusatz von Kalk zum isobutters. Kalk wurde die Menge des Diisopropylketons vergröfsert, die des Isobutyraldehyds und der Isobuttersäure vermindert.

Jodbuttersäure, $C_4H_7JO_2$ (1), krystallisirt nach K. Haushofer (2) monosymmetrisch. a : b : c = 1,0752 : 1 : ?; β = 53°53′. Kurzprismatische Krystalle der Combination p = ∞P(110), c = 0P(001), a = ∞P∞(100), selten tafelförmig nach c, sehr häufig scheinbar asymmetrisch. Die aus β-Hydroxybuttersäure und Jodwasserstoff erhaltenen Krystalle sind sehr klein und nadelförmig. Winkel p : p = 81°57′, a : c = 53°53′. Die Auslöschungsrichtungen entsprechen dem Krystallsystem. *α-β-Dibrombuttersäure*, CH_3-CHBr-CHBr-COOH (2), krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 2,7616 : 1 : 1,3336; β = 53°37′. Farblose, entweder nach c tafelförmige, oder seltener nach p prismatische Krystalle der Combination c = 0P(001), p = ∞P(110), o = P($\bar{1}$11). Winkel p : p = 48°26′, o : c = 58°0′, o : p = 46°5′. Ebene der optischen Axen ∞P∞(010), erste Mittellinie annähernd rechtwinkelig auf c. *Amidoïsobuttersäure*, $(CH_3)_2C(NH_2)COOH$ (3), krystallisirt im monosymmetrischen System. a : b : c = 1,1778 : 1 : 1,2433; β = 86°35′. Ringsum ausgebildete Krystalle der Combination c = 0P(001), p = ∞P(110), s = —P(111), o = $^1/_2$P(112), a = ∞P∞(100), b = ∞P∞ (010). Tafelförmig nach c. Gemessene Winkel c : p = 87°47′, p : p = 99°13′, c : s = 56°52′. Sehr vollkommen spaltbar nach p und c. Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Erste Mittellinie nahezu senkrecht auf der Fläche c.

F. Tiemann und L. Friedländer (4) haben aus dem Cyanhydrin des Acetons auf dem früher (5) beschriebenen Wege *α-Amidoïsobuttersäure* (6) und *α-Oxyisobuttersäure* darge-

(1) H. Marx, Inauguraldissertation, Bergzabern 1881. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 135. — (3) Daselbst 6, 140. — (4) Ber. 1881, 1970. — (5) Dieser JB. S. 662. — (6) JB. f. 1872, 460; f. 1879, 617.

stellt. Die *salzs. Amidosäure* wurde in wasserfreien glänzenden Prismen erhalten. Das *Baryumsalz* $(C_4H_8NO_2)_2Ba + 3H_2O$ wird bei 105⁰ wasserfrei, das *Magnesiumsalz* bildet wasserfreie zerfliefsliche Prismen, das *Silbersalz* $C_4H_8NO_2Ag$ zarte, glänzende, in heifsem Wasser lösliche Nadeln. — Auf analogem Wege wurde aus Diäthylketon (Siedepunkt 102 bis 104⁰) *Oxydiäthylessigsäure* $(C_2H_5)_2C(OH)COOH$ und *Amidodiäthylessigsäure* $(C_2H_5)_2C(NH_2)COOH$ gewonnen. Erstere ist mit der *Diäthoxalsäure* identisch, schmilzt aber bei 80⁰, letztere ist bisher noch nicht beschrieben. Sie krystallisirt in glänzenden derben Tafeln und Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger, in Aether nicht löslich. Langsam erhitzt sublimirt sie ohne zu schmelzen, rasch erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und ein Amin. Das *salzs. Salz* $C_6H_{13}NO_2$, HCl bildet derbe weifse Prismen, das *Silbersalz* $C_6H_{12}NO_2Ag$ weifse glänzende Blättchen, das *Kupfersalz* violette Blättchen, die sich in Wasser mit tiefvioletter Farbe lösen.

A. Saytzeff (1) fand bei wiederholter Untersuchung des *Calciumsalzes* Seiner (2) *Diäthylessigsäure* vollständige Uebereinstimmung desselben im äufseren Ansehen und Wassergehalt mit dem entsprechenden Salze der *Hydroäthylcrotonsäure* (3). 100 Thle. der wässerigen Lösung enthielten nach Seiner Bestimmung bei 18,5⁰ 24,65 Thle. wasserfreies Salz. Das *Baryumsalz* wurde wie früher nur in krystallinischen Krusten erhalten, welche aber wie das Salz der Hydroäthylcrotonsäure 2 Mol. Wasser enthielten. Die ebenfalls wiederholte Untersuchung des *methylpropylessigs. Calciums* und *Baryums* gab mit den früher erhaltenen übereinstimmende Resultate; die aus der wässerigen Lösung ausgeschiedenen Krystalle des *Calciumsalzes* enthalten aber 1 Mol. Krystallwasser; die wässerige Lösung enthält bei 18,5⁰ 23,89 Proc. wasserfreies Salz.

Ad. Claus und G. Lischke (4) untersuchten im Anschlufs an frühere Untersuchungen von Claus (5) die Einwir-

(1) J. pr. Chem. [2] **23**, 288. — (2) JB. f. 1878, 724. — (3) JB. f. 1879, 608. — (4) Ber. 1881, 1089. — (5) JB. f. 1878, 320, woselbst auch die früheren Arbeiten citirt sind.

kung von *Cyankalium* auf *Chlorisocrotonsäureester*. Wird 1 Mol. des letzteren mit einer wässerigen, mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung von 2 Mol. Cyankalium vermischt, so tritt schon in der Kälte Reaction ein, die aber sehr langsam verläuft und noch nach Monaten nicht beendigt ist, und welche sich von der zu Crotaconsäure und Tricarballylsäure führenden Reaction zwischen Chlorcrotonsäure aus Butylchloral und Cyankalium auch dadurch unterscheidet, daſs bei ihr die Blausäureaddition viel leichter erfolgt; so leicht, daſs sie sich auch in der Kälte gar nicht vermeiden läſst. Demzufolge entstehen nur äuſserst geringe Mengen von Cyanisocrotonsäure und entsprechend bei dem Kochen mit Kali von zweibasischer Säure, welche *Itaconsäure* zu sein scheint. Eine vollständige Trennung derselben von dem Hauptproduct gelang bisher nicht; das Hauptproduct ist auch in diesem Falle *Tricarballylsäure*. Sie ist das *einzige*, wenn man die Reaction zwischen Chlorisocrotonsäureester und Cyankalium durch 3- bis 4stündiges Kochen beendet und dann mit Kali behandelt. Bei der Einwirkung der freien Chlorisocrotonsäure auf Cyankalium erfolgt ebenfalls Blausäureaddition, die Reaction ist aber unvollständig, weil das entstehende chlorisocrotons. Kali sich mit Cyankalium auch beim Erhitzen nicht umsetzt. Da die Chlorisocrotonsäure die Formel CH_2=CCl-CH_2-COOH besitzt, so erfolgt die Bildung von Tricarballylsäure aus ihr ohne Umlagerung, deren Annahme für die Bildung derselben Säure aus Butylchloral-Chlorcrotonsäure CH_3-CH=CCl-COOH nicht zu umgehen ist. Da die neben Isochlorcrotonsäure aus Acetessigester durch Phosphorchlorid entstehende Chlorcrotonsäure wohl die Formel CH_3-CCl=CH-CO_2H erhalten muſs, so muſs sie von der aus Butylchloral darstellbaren verschieden sein.

Lagermark (1) machte eine Mittheilung über die *Tetrolsäure*. Das *tetrols. Silber* zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Allylensilber. Das *Chlorid der Tetrolsäure*, aus dem Natriumsalz durch Phosphortrichlorid

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 171 (Corresp.).

dargestellt, ist sehr wenig beständig und verkohlt oberhalb 120°. Tetrolsäureäther konnte weder durch Behandlung der alkoholischen Säurelösung mit Chlorwasserstoff erhalten werden, wobei sich vielmehr *Monochlorcrotonsäureäther* bildet : $C_4H_3O.OH + C_2H_5.OH + HCl = C_4H_4ClO.OC_2H_5 + H_2O$; noch aus dem Chlorid durch Natriumäthylat, zwischen denen die Reaction folgendermaßen verläuft : $C_4H_3OCl + C_2H_5.ONa = C_4H_3O.ONa + C_2H_5Cl$.

A. Saytzeff (1) hat, wie schon im vorigen JB. S. 759 mitgetheilt wurde, das Reductionsproduct des Succinylchlorids als *γ-Oxybuttersäurelacton* erkannt. Dasselbe siedet unter 753,8 mm Druck bei 203° und hat das spec. Gewicht 1,1441 bei 0°, 1,1286 bei 16°; Ausdehnungscoëfficient 0,00086. Die Ueberführung in die normale *γ-Oxybuttersäure* geschah durch Baryumhydroxyd; sie ist eine schwach saure Flüssigkeit, die durch kohlens. Salze, mit Ausnahme der der Alkalien, nicht vollständig gesättigt wird. Von den Salzen sind das *Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryum-, Calcium-, Zink-, Kupfer-* und *Silbersalz* dargestellt.

A. Funaro (2) hat, wie schon d'Arcet (3) und V. v. Richter (4), die Producte der trockenen Destillation des *bernsteins. Calciums* untersucht. Durch fractionirte Destillation des öligen, nur 10 Proc. betragenden Destillats gelang die Trennung desselben in seine Bestandtheile nur unvollkommen. Nachgewiesen wurden *Aceton*, *Heptyliden* $C_7H_{12}O$ vom Siedepunkt 115 bis 125°, *Phenole* (zwischen 180 und 200° siedend, worunter wahrscheinlich *Kresol* und — das Hauptproduct der Reaction — $C_9H_{12}O$); aromatische Ketone (worunter wahrscheinlich *Phenylisobutylketon*, zwischen 215 und 225° siedend), endlich noch höher siedende Körper. Ein Succinon wurde nicht erhalten.

Nach W. T. Wenzell (5) löst sich der aus neutralem bernsteins. Alkali durch neutrales Eisensulfat gefällte Niederschlag von *basisch bernsteins. Eisenoxyd* $Fe_2O_2H_2(C_4H_4O_4)_2$

(1) Ber. 1881, 2687 (Ausz.). — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 274. — (3) Gmelin, **5**, 251. — (4) JB. f. 1879, 319. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 777.

(getrocknet $Fe_2O(C_4H_4O_4)_2$) in einer Lösung von 3 Mol. citronens. Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Verdunsten in gelinder Wärme eine krystallinische Masse hinterläfst. Er empfiehlt diese Lösung zum medicinischen Gebrauch.

Bernsteinsäureanhydrid krystallisirt aus Chloroform nach C. Bodewig (1) rhombisch. a : b : c = 0,5952 : 1 : 0,4617. Farblose prismatische Krystalle, die Domen meist von sehr ungleicher Entwicklung. Formen : n $\infty \breve{P} 2$ (120), m = ∞ P (110), r = $\bar{P}\infty$ (101), l = $\breve{P}\infty$ (011). Winkel n : n = 80°4′, r : r = 75°36′. Spaltbarkeit nicht nachweislich. Die Auslöschungen stehen auf den Prismenflächen gerade.

F. Urech (2) veröffentlichte eine Untersuchung der Reactionsmasse aus *Brom* und *Bernsteinsäureäthyläther*, 1 Mol. auf 1 Mol., 50 Stunden auf 100° erwärmt. Dieselbe läfst sich auszüglich nicht wiedergeben.

Ad. Claus und J. Helpenstein (3) haben die Einwirkung des *Ammoniaks* auf *Dibrombernsteinsäureester* untersucht. Auch hier wie beim Chlormaleïnsäureäther (4) wird das Ammoniak am besten in alkoholischer (5 bis 6procentiger) Lösung angewendet. Die Einwirkung des Ammoniaks beschränkt sich in der Kälte auf die Bromatome, welche stets gleichzeitig angegriffen werden. Der Umfang der Umsetzung ist von der Quantität des Ammoniaks abhängig und erst bei 4 Mol. auf 1 Mol. des Aethers vollständig : $C_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2 + 4NH_3 = C_2H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2 + 2NH_4Br$. Der so entstehende *Diamidobernsteinsäureester* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, aus absolutem in rhombischen Säulen. Er schmilzt bei 122° und bleibt oft lange flüssig. In Alkohol und Aether ist er leicht, in Wasser, auch kochendem, fast unlöslich. Durch Erhitzen mit 2 Mol. alkoholischem Ammoniak während 20 Stunden auf 105° oder 2 bis 3 Stunden auf 120° wird er in *Diamidobernsteinsäureamid* $C_2H_2(NH_2)_2(CONH_2)_2$ umgewandelt (bei Anwendung von nur 1 Mol. Ammoniak entsteht dasselbe Pro-

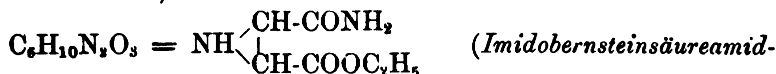
(1) Zeitschr. Kryst. 5, 557. — (2) Ber. 1881, 340. — (3) Ber. 1881, 624. — (4) Dieser JB. S. 719.

duct, während ein Theil unverändert bleibt). Dasselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in langen feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°, löst sich nicht in Aether und nur spurenweise in kochendem Wasser. Beide beschriebene Verbindungen geben bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien *Diamidobernsteinsäure*. Da dieselbe durch Alkalien viel leichter zersetzt wird, als Asparaginsäure, so mufs Erwärmung vermieden werden. Diamidobernsteinsäureester wird in absolutem Alkohol gelöst und mit einer eben solchen Lösung von etwas weniger als 2 Mol. Kali- oder Natronhydrat versetzt, worauf die entsprechenden Alkalisalze bald ausfallen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_4H_6N_2O_4Ag_2$ und *Bleisalz* sind unlösliche Niederschläge. Auch das *Kupfersalz* fällt aus concentrirten Lösungen als hellgrüner Niederschlag. Die freie *Diamidobernsteinsäure* ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet weifse Nadeln oder mehr säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 151°.

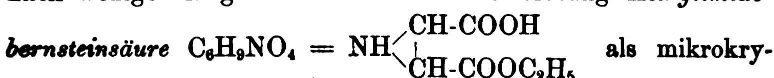
Th. Lehrfeld (1) erhielt durch Einwirkung von concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf *Dibrombernsteinsäure* bei 100° geringe Mengen einer als *Diamidobernsteinsäure* bezeichneten Substanz, deren Eigenschaften vollständig von denen der von Claus und Helpenstein (2) dargestellten Säure abweichen. Sie bildet ein weifses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, so gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren, Alkalien, kohlens. Alkalien und Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Verdunsten die freie Säure, die salzs. Lösung schöne flache Säulen, deren Chlorgehalt zwischen dem eines Mono- und Dichlorhydrats liegt. Durch Zusatz von salpetrigs. Kalk zu einer Lösung der Säure in concentrirter Salpetersäure oder durch Einleiten von salpetriger Säure in Wasser, in dem die Säure suspendirt war, wurden sehr kleine Mengen *Weinsäure* erhalten. Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Dibrombernsteinsäureäther* (Schmelzpunkt 68°) führte ebenfalls zu anderen, als den von

(1) Ber. 1881, 1816. — (2) Dieser JB. S. 709.

Claus und Helpenstein erhaltenen Resultaten. Durch Erhitzen der Mischung auf 100°, besser nur 60 bis 80°, Verdunsten des Productes und Ausziehen mit Alkohol wurden bei 118° schmelzende, süfslich schmeckende Nadeln von der Formel



$C_6H_{10}N_2O_3 = NH\langle\begin{matrix}CH\text{-}CONH_2\\CH\text{-}COOC_2H_5\end{matrix}$ (*Imidobernsteinsäureamidester)* erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und concentrirten Säuren, schwerer in heifsem Wasser, Ammoniak und Aether, nicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Der Körper ist sehr unbeständig, seine Lösungen bräunen und zersetzen sich leicht. In Salzsäure löst er sich leicht, doch schon nach wenigen Augenblicken fällt aus der Lösung *Aethylimidobernsteinsäure*



$C_6H_9NO_4 = NH\langle\begin{matrix}CH\text{-}COOH\\CH\text{-}COOC_2H_5\end{matrix}$ als mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Durch Krystallisation aus warmem Wasser wird diese in kleinen, bitterschmeckenden Nädelchen erhalten, welche bei 100° unzersetzt schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Weingeist, Aether, Alkalien und Ammoniak. Sie ist eine schwache Säure und zersetzt die Carbonate nicht. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Das *Kaliumsalz* $C_6H_8NO_4K$ fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Zusatz der berechneten Menge von alkoholischem Kali als weifses krystallinisches Pulver. Beim Behandeln des Imidobernsteinsäureamidesters mit salpetriger Säure wurde fast nur Oxalsäure erhalten.

C. Böttinger (1) ist es nach früher vergeblichen Versuchen (2), von der *Brenztraubensäure* und *Glyoxylsäure* durch Behandlung mit Blausäure und Salzsäure zu zweibasischen Oxysäuren zu gelangen, nunmehr mit Hülfe einer Methode von Urech geglückt, dieses Ziel zu erreichen. Danach wird Brenztraubensäure (1 Mol.) auf fein gepulvertes kaltes Cyankalium (etwas mehr als 1 Mol.) getröpfelt, dann vorsichtig concentrirte Salzsäure zugesetzt. Nach Beendigung der Reaction wird das Product in

(1) Ber. 1881, 87, 148, 729. — (2) JB. f. 1876, 529; f. 1871, 696.

wenig Wasser gelöst, dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterläſst beim Verdunsten *Oxyäthylidensuccinaminsäure* als stark sauren Syrup, deren *Zinksalz* bei 100° getrocknet der Formel $[CH_3 . C(OH)(CONH_2)COO]_2Zn$ entspricht und ein weiſses krystallinisches Pulver bildet, dessen Lösung in Natronlauge beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. Aus der Zinksalzlösung wird durch Silbernitrat das *Silbersalz* $C_4H_6NO_4Ag$ in weiſsen Flocken gefällt. Durch mehrstündiges Kochen mit einem kleinen Ueberschuſs von Barythydrat wird die Oxyäthylidensuccinaminsäure in das Barytsalz der *Oxyäthylidenbernsteinsäure (Methyltartronsäure)* übergeführt, welches sich als schwerer krystallinischer Niederschlag abscheidet. Die freie Methyltartronsäure $CH_3 . C(OH)(COOH)_2$, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in rhomboëdrischen Krystallen, welche sehr vorsichtig erwärmt bei 178° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung schmelzen, bei weniger vorsichtigem Erwärmen jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur (95°) erweichen. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt weiſse krystallinische Niederschläge mit Baryumacetat, Chlorcalcium, Bleiacetat, Silbernitrat, Zinkacetat; doch entstehen einige (z. B. Calcium- und Baryumsalz) erst beim Erhitzen der Flüssigkeit. Das *Baryumsalz* enthält bei 130° getrocknet noch 1 Mol. Wasser, welches auch bei 160° nicht völlig entweicht. Es löst sich in Salmiakflüssigkeit (? *S.*), ebenso das Calciumsalz. Das *Zinksalz* enthält 2 Mol. Wasser, die es bei 120° verliert. Das *Silbersalz* enthält (exsiccatortrocken) 1 Mol. Wasser. Die Lösung der Oxyäthylidensuccinaminsäure zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure in *Milchsäure* und Kohlensäure. Schmöger's (1) *Isoäpfelsäure* sollte nach der Darstellung mit Methyltartronsäure identisch sein, weicht jedoch in den Eigenschaften ab. — *Glyoxylsäure* läſst sich nach derselben Methode in *Tartronsäure* (Schmelzpunkt 183°, nicht 175°) überführen, jedoch ist die Aus-

(1) JB. f. 1876, 539; f. 1879, 637; dieser JB. S. 713.

ute gering, indem auch bei diesem Verfahren der gröfste ıeil in Kohlensäure und Glycolsäure zerfällt.

M. Schmöger (1) machte eine Mittheilung über *Isoäpfelure* (2), veranlafst durch die Bemerkung von Böttinger (3), ›selbe unterscheide sich von der Methyltartronsäure durch die ıorphe Beschaffenheit ihrer Salze. Hierzu bemerkt Schmöger, fs Er bereits ein krystallisirtes *Silbersalz* und *Zinksalz* behrieben habe. Aufserdem hat Er jetzt das *Baryumsalz* darstellt durch Neutralisiren der Säurelösung mit Barytwasser, ısatz von etwas Alkohol und Abfiltriren des Niederschlages. asselbe zeigt auch mikroskopisch keine Krystallisation, löst :h jedoch in etwa 100 Thl. kochenden Wassers und scheidet :h beim Abdampfen in wohlausgebildeten viereckigen Tafeln ıs. Lufttrocken entspricht es der Formel $C_4H_4BaO_5 + 2 H_2O$, rliert über Schwefelsäure leicht etwas Wasser und wird bei 0 bis 130° vollständig wasserfrei. Das wasserfreie Salz ist 'groskopisch. Das *Silbersalz* wird nochmals detaillirt beschrieben. ine wässerige 5 procentige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung ›n Isoäpfelsäure giebt mit *Chlorcalcium* auch in der Wärme ›inen Niederschlag, wohl aber mit *Baryumacetat* und *Chlorryum;* diese Niederschläge zeigen bei 500 facher Vergröfserung ›ine Spur einer ausgebildeten Krystallfläche. Gegen polari-:tes Licht verhält sich Isoäpfelsäure inactiv. Beim Erhitzen it Brom und Wasser im Wasserbade wurde *α-Dibrompropionure* erhalten.

R. Anschütz (4) berichtet über eine Untersuchung von . Pictet (5). Derselbe hat eine Reihe von *Rechtsweinsäurehern* nach der von Beiden (6) angegebenen Methode dargeellt; die acetylirten und benzoylirten Aether wurden durch :nwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf Rechtsweinsäureher gewonnen :

(1) J. pr. Chem. [2] 24, 38. — (2) JB. f. 1876, 589; f. 1879, 637. —) Dieser JB. S. 712. — (4) Ber. 1881, 2789. — (5) Inauguraldissertation, ınf. — (6) JB. f. 1880, 804.

Name		Schmelzpunkt	Siedepunkt	
			bei 23 mm	bei 760 mm
Isopropylweinsäureäther		flüssig	165°	275°
Isobutylweinsäureäther		68°	197°	323 bis 325°
Diacetyl-	Methylweinsäureäther .	103°	—	—
	Aethylweinsäureäther .	66,5°	—	291 bis 292°
	Propylweinsäureäther .	31°	—	313°
	Isobutylweinsäureäther	flüssig	—	322 bis 326°
Dibenzoyl-	Methylweinsäureäther	132°	—	zersetzen sich
	Aethylweinsäureäther	flüssig	—	
	Isobutylweinsäureäther	flüssig	—	

Aepfelsäureäther konnte Anschütz nach derselben Methode nicht rein darstellen, dieselben sind stets durch Fumarsäureäther verunreinigt, von denen sie sich nicht trennen lassen. Dagegen können die *acetylirten Aepfelsäureäther*, welche etwa 40° höher sieden, als die entsprechenden Fumarsäureäther, leicht rein erhalten werden und zwar entweder aus den Aepfelsäureäthern durch Acetylchlorid, oder aus der Acetyläpfelsäure. Anschütz und Bennert stellten *Acetyläpfelsäureanhydrid* $C_2H_3 . OC_2H_3O$ $(CO)_2O$ durch Behandlung von Aepfelsäure mit überschüssigem Acetylchlorid, zuletzt bei Wasserbadwärme dar. Beim Destilliren des Productes unter 14 mm Druck geht zuerst Acetylchlorid, Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, dann bei 160 bis 162° das genannte Anhydrid. Dasselbe stellt nach nochmaliger Rectification im Vacuum eine syrupöse geruchlose Flüssigkeit dar, die nach einiger Zeit zu einer faserig krystallinischen, bei 53 bis 54° schmelzenden Masse erstarrt. An feuchter Luft zerfliefst es zu einer syrupösen Lösung von Acetyläpfelsäure. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck steigt die Temperatur schnell auf 210°; das Destillat besteht aus Essigsäure und *Malleïnsäureanhydrid*, von welchem über 75 Proc. vom Siedepunkt 200 bis 202° (82° bei 14 mm Druck) gewonnen wurden. Ebenso liefert das Rohproduct aus Aepfelsäure und Acetylchlorid bei der Destillation bis 70 Proc. der berechneten Menge Maleïnsäureanhydrid (1). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid

(1) Perkin, dieser JB. S. 716.

auf Fumarsäure wurde in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen (1) und denen Perkin's (2) gefunden, daſs das reine Chlorid die Fumarsäure schlieſslich verkohlt, während essigsäurehaltiges ein Product liefert, das bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid ergiebt.

Jawein (3) beobachtete gelegentlich des Versuches der Wiedergewinnung zur Färberei verwendeter *Weinsäure* nach der Methode von A. Müller (4), daſs das in den Rückständen der Aetzküpen enthaltene weinsaure Calcium, wahrscheinlich in Folge des langen ($^1/_4$ bis $^1/_2$ jährigen) Stehens derselben, trotz der relativ niedrigen Temperatur von selten über 50°, in traubensaures Calcium übergegangen war. Es wurde nämlich aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak wieder gefällt.

Traubensäuredimethyläther krystallisirt nach C. Bodewig (5) monosymmetrisch. a : b : c = 0,9890 : 1 : 0,6560; β = 83°24'. Bald kürzer, bald länger prismatische oder nach a tafelförmige Krystalle mit den Flächen : c = 0P(001), o = +P($\bar{1}$11), a = ∞P∞(100), m = ∞P(110). Winkel m : m = 90°59$^1/_2$', m : o = 49°37', a : o = 65°14'. Keine Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen parallel ∞P∞.

A. Kekulé und R. Anschütz (6) fanden, wie schon im vorigen Berichte erwähnt wurde (7), daſs die Trioxymaleïnsäure Tanatar's mit *inactiver Weinsäure* identisch ist. Das *Calciumsalz* $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ ist besonders charakteristisch. In Wasser ist es sehr schwer löslich, 1500 ccm lösen beim Kochen nur 2,5 g. Aus dieser Lösung scheidet es sich erst im Laufe einiger Tage, aber fast völlig in kleinen compacten Krystallen ab, die unter dem Mikroskop fast quadratische Rhombenflächen zeigen, oder auch in kleinen, durch Pyramidenflächen abgestumpften vierseitigen Säulen. In Essigsäure ist es unlöslich, Salzsäure löst es und Ammoniak scheidet es daraus als flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, oder bei stärkerer

(1) JB. f. 1877, 657. — (2) Perkin, dieser JB. S. 716. — (3) Ber. 1881, 2689 (Ausz. des Verfassers). — (4) JB. f. 1871, 1117. — (5) Zeitschr. Kryst. 5, 562. — (6) Ber. 1881, 713. — (7) JB. f. 1880, 809.

Verdünnung erst nach 12 bis 16 Stunden in stark glänzenden, kleinen, würfelähnlichen Krystallen ab. Das Salz verliert, entgegen Tanatar's Angaben, im Exsiccator 1 Mol. Wasser, etwa ein zweites im Wasserbad und das dritte bei 160 bis 170°.

H. Hübner (1) machte Bemerkungen über die Formeln der *Maleïnsäure* und *Fumarsäure*.

Maleïnsäureanhydrid krystallisirt nach C. Bodewig (2) rhombisch. a : b : c = 0,6408 : 1 : 0,4807. Kurzprismatische, nach der b-Axe etwas verlängerte Krystalle der Combination m = ∞P (110), n = $\infty \breve{P} 2$ (120), b = $\infty \breve{P} \infty$ (010), r = $\dot{P} \infty$ (101). Winkel r : r = 73°45′, m : m = 65°18′. Keine deutliche Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen parallel 0 P (001). *Maleïnsäure* krystallisirt monosymmetrisch. a : b : c = 0,7386 : 1 : 0,7015; β = 62°53′. Prismatische, stets nach (100) ∞ Ᵽ ∞ verzwilligte Krystalle der Combination m = ∞P (110), c = 0 P (001), q = Ᵽ ∞ (011), l = 2 Ᵽ ∞ (021), b = ∞ Ᵽ ∞ (010). Winkel m : m = 66°37½′, q : c = 31°58½′, c : $\underset{\cdot}{c}$ = 54°14½′. Vollkommen spaltbar nach c. Die Ebene der optischen Axen ist parallel b. *Saures maleïns. Natrium* krystallisirt asymmetrisch. a : b : c = 0,5711 : 1 : 0,5298. α = 91°30′, β = 100°14′, γ = 104°11′. Glasglänzende Krystalle meist tafelförmig nach b. Combination : q = $\breve{P}' \infty$ (011), r = $,\bar{P} \infty$, ($\bar{1}$01), n = $2\,'\breve{P} \infty$, (0$\bar{2}$1), c = 0 P (001), o = ,P ($\bar{1}$11), a = $\infty \bar{P} \infty$ (100), m = ∞ ,′P (1$\bar{1}$0), b = $\infty \breve{P} \infty$ (010). Winkel r : b = 82°9′, b : a = 75°18′, b : q = 58°31′, b : c = 85°48′, c : a = 79°3′. Vollkommen spaltbar nach a. Durch b bemerkt man den mittleren Theil des Axenbildes; die Trace der Axenebene ist auf b fast parallel der Kante b : q.

W. H. Perkin (3) stellte verschiedene Versuche an um zu ermitteln, ob es möglich sei, ein von dem *Maleïnsäureanhydrid* verschiedenes *Fumarsäureanhydrid* darzustellen, jedoch mit negativem Erfolge. Fumarsäurechlorid wirkte auf oxalsaures Silber nicht in der gewünschten Weise ein, gab dagegen mit fumars.

(1) Ber. 1881, 210. — (2) Zeitschr. Kryst. **5**, 558 ff. — (3) Ber. 1881, 2540; Chem. Soc. J. **39**, 554.

Silber Maleïnsäureanhydrid in Menge, während bei Lösung des Chlorids in Benzol nur sehr wenig Anhydrid entstand. Ebenso giebt Fumarsäure, auf welche Acetylchlorid nach Anschütz (1) nicht einwirkt, beim Erwärmen mit einer Mischung von Acetylchlorid und Eisessig auf 100° reichlich Maleïnsäureanhydrid. Perkin fand ferner, dafs man aus Aepfelsäure direct Maleïnsäureanhydrid erhält, welches sonst auf dem Umwege über Maleïnsäure bereitet wird (? *S.*), wenn man die Aepfelsäure mit überschüssigem Acetylchlorid behandelt und das Product, welches ohne Zweifel Acetyläpfelsäureanhydrid enthält, destillirt. Das oberhalb 160° aufgefangene Destillat giebt bei nochmaliger Destillation zwischen 192 und 198° reines Maleïnsäureanhydrid. Die Ausbeute schwankte zwischen 40 und 48 Proc. der Aepfelsäure. Maleïnsäureanhydrid giebt beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid *Fumarsäurechlorid*, doch bleibt ein grofser Theil des Anhydrids unverändert.

A. Pictet (2) empfiehlt zum Zwecke der Umwandlung von *Fumarsäure* in *Maleïnsäure*, wofür man bisher kein Mittel besafs (3), die Fumarsäure durch Erhitzen mit viel Wasser auf 150 bis 200° nach Jungfleisch (4) in Aepfelsäure überzuführen. Die so erhaltene Säure ist optisch inactiv, an feuchter Luft beständig, leichter krystallisirbar als gewöhnliche Linksäpfelsäure, schmilzt bei 105 bis 108° und zersetzt sich bei etwa 135° wie letztere in Maleïnsäureanhydrid und Wasser, welche überdestilliren, und zurückbleibende Fumarsäure, die aufs Neue in derselben Weise behandelt wird.

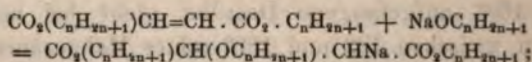
Ljapin und Nowaschin (5) erhielten bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *fumars.* und *terephtals. Silber* unter trockenem Aether oder Essigsäureanhydrid an Stelle der erwarteten Anhydride freie Fumarsäure bezw. Terephtalsäure.

Fumarsäuredimethyläther krystallisirt nach C. Bodewig (6)

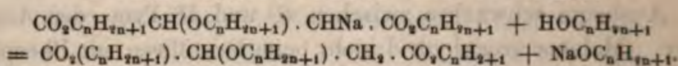
(1) JB. f. 1877, 657. — (2) Ber. 1881, 2648. — (3) Bekanntlich soll Fumarsäure beim Destilliren in Maleïnsäureanhydrid und Wasser zerfallen. *S.* — (4) Ber. 1878, 370. — (5) Chem. Centr. 1881, 617 aus Z. rusk. chim. obsc. **13**, 240. — (6) Zeitschr. Kryst. **5**, 563.

asymmetrisch. Die kurzprismatischen Krystalle sind nur von drei Flächenpaaren (Basis und Hemiprismen) begrenzt. Approximative Winkel von 0 P : ∞,'P = 001 : 1$\bar{1}$0 = 60°25′, 0 P : ∞ P′, = 001 : 110 = 63°18′, ∞,'P : ∞ P,′ = 1$\bar{1}$0 : 110 = 67°19′.

Nach T. Purdie (1) wirken Natrium*äthylat* und Natrium-*isobutylat* auf *Fumarsäureäthyläther* resp. *Fumarsäureïsobutyläther* analog der von Loydl (2) beobachteten Reaction des Natriumhydroxyds auf Fumarsäure. Wie dort Aepfelsäure so werden bei der obigen Reaction *Aethyl-* resp. *Isobutyläpfelsäure* gebildet gemäfs den allgemeinen Gleichungen :



$$CO_2(C_nH_{2n+1})CH{=}CH . CO_2 . C_nH_{2n+1} + NaOC_nH_{2n+1}$$
$$= CO_2(C_nH_{2n+1})CH(OC_nH_{2n+1}) . CHNa . CO_2C_nH_{2n+1} ;$$



$$CO_2C_nH_{2n+1}CH(OC_nH_{2n+1}) . CHNa . CO_2C_nH_{2n+1} + HOC_nH_{2n+1}$$
$$= CO_2(C_nH_{2n+1}) . CH(OC_nH_{2n+1}) . CH_2 . CO_2C_nH_{2+1} + NaOC_nH_{2n+1}.$$

Der *Fumarsäureäthyläther* wird entweder aus dem Silbersalz durch Jodäthyl, oder durch Erwärmen der Säure mit Alkohol und etwas Schwefelsäure dargestellt, weil bei der Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung in der Wärme viel Chlorbernsteinsäureäther entsteht. Die *Aethyläpfelsäure* $C_2H_3(OC_2H_5)(COOH)_2$ ist in Wasser und Aether leicht löslich und bleibt beim Verdunsten als ein dicker Syrup zurück, der nach einigen Tagen zu anscheinend rhombischen Krystallen erstarrt. Sie schmilzt bei 86°. Ihre Lösung giebt mit basischem Bleiacetat keine Fällung; die neutrale oder schwach saure Lösung giebt mit Bleinitrat, weniger schnell auch mit Bleiacetat einen Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_6H_8Ag_2O_5$ wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als ein flockiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag gefällt. Das *Calciumsalz* $C_6H_8CaO_5$ ist ein unlöslicher krystallinischer Niederschlag. Das *Baryumsalz* $C_6H_8BaO_5 + H_2O$ bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Prismen, es wird erst bei 160° ganz wasserfrei. *Fumarsäureïsobutyläther* wurde mittelst des Silbersalzes bereitet, konnte aber nicht völlig säurefrei erhalten werden. Er siedet

(1) Chem. Soc. J. **39**, 344. — (2) JB. f. 1878, 708.

: 160 mm Druck bei 170°. Die *Isobutyläpfelsäure* bildet zerfliefsliche, dunkelgefärbte, krystallinische Masse. Die mit hydrat neutralisirte Lösung giebt beim Kochen einen krynischen Niederschlag des *Calciumsalzes* $C_8H_{12}CaO_5$. Das rsalz entspricht der Formel $C_8H_{12}Ag_2O_5$.

Ad. Claus und F. Völler (1) untersuchten die Einwir; des *Ammoniaks* auf *Chlormaleïnsäureäther*. Eine nicht verdünnte (mindestens fünfprocentige) alkoholische Lösung 1 Mol. Ammoniak mit 1 Mol. des Aethers zusammengeht, verwandelt diesen in der Kälte innerhalb eines Tages in *rmaleaminsäureäther*, $C_2HCl(CONH_2)(COOC_2H_5)$, welcher . Verdunsten des Alkohols als Krystallmasse hinterbleibt. :rystallisirt aus Alkohol in grofsen rhombischen Tafeln, aus em Wasser in Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 102° (uncorr.). 2 Mol. Ammoniak verläuft die Reaction nicht so glatt, inneben *Amidomaleïnsäureester* auch *Amidomaleaminsäureester* unveränderter Chlormaleïnsäureester resultirt. Die erstere bindung gewinnt man rein durch Umkrystallisiren aus verntem Alkohol mit Kohle. Sie bildet kurze dicke Prismen Schmelzp. 100°, leicht löslich in Alkohol und Aether, unch in Wasser. Bei Anwendung von 3 Mol. Ammoniak wird er *Amidomaleaminsäureester* $C_6H_{10}N_2O_3$ erhalten, welcher der durch Kohle entfärbten Lösung in weifsen langen durch:igen Prismen vom Schmelzp. 62° erhalten wird. Dieselben tzen den Geruch von Radix Altheae, lösen sich leicht in)hol und Aether, nicht in kaltem Wasser. Das vollständig lirte Derivat, das *Amidomaleïnsäurediamid* $C_2HNH_2(CONH_2)_2$ teht nur bei höherer Temperatur. Es krystallisirt nach der fernung von braunen Nebenproducten durch Thierkohle in losen, rosettenförmig gruppirten Blättchen vom Schmelzp. ', leicht löslich in Alkohol und Aether, reichlich in siedendem sser. Die drei zuletzt beschriebenen Verbindungen geben vorsichtigem Verseifen mit Alkalien *Amidomaleïnsäure*, $NH_2(COOH)_2$, welche, aus der angesäuerten Lösung durch

(1) Ber. 1881, 150.

Aether extrahirt, eine bei 180 bis 182° schmelzende Krystallmasse darstellt, die zerfließlich und in Wasser ungemein löslich ist. Das *amidomaleïns. Silber* $C_2H(NH_2)(COOAg)_2$ wird aus dem Kalisalz als voluminöser gelber, beim Erhitzen explodirender Niederschlag erhalten. Aus dem Chlormaleaminsäureester wird durch Behandeln mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol *amidomaleamins. Natron* und aus diesem die dem Asparagin entsprechende freie Säure gewonnen. Aus der Amidomaleïnsäure kann durch Platinchlorid kein Doppelsalz erhalten werden, die übrigen Amidoderivate geben mit Platinchlorid einfach Platinsalmiak.

L. Barth (1) hat gefunden, daſs die *Carboxytartronsäure* (2) auch aus Brenzcatechin durch Einleiten von salpetriger Säure in dessen ätherische Lösung entsteht, so daſs die Carboxylgruppe der Protocatechusäure zur Bildung derselben nichts beiträgt. Das wie früher beschrieben abgeschiedene *saure carboxytartrons. Natrium*, $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$, ist bei der Darstellung aus Brenzcatechin (die Ausbeute beträgt 40 bis 50 Proc. des letzteren) gelblich bis bräunlich gefärbt. Es kann in farblosen mikroskopischen Prismen erhalten werden, indem man es in Eiswasser suspendirt, kalte verdünnte Salzsäure bis zur Auflösung zutropft, rasch filtrirt und das Filtrat wieder annähernd mit Soda neutralisirt. Es verliert bei anhaltendem Erwärmen auf 80 bis 90° 2 Mol. Wasser, das dritte erst bei 120° unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, daſs es nicht etwa ein Doppelsalz von saurem tartrons. und saurem kohlens. Natron ist ($C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O = C_3H_3NaO_5 + CHNaO_3 + 2H_2O$). Die oben erwähnte salzs. Lösung des Natronsalzes giebt mit Barytwasser einen voluminösen Niederschlag von *carboxytartrons. Baryum*, $(C_4HO_7)_2Ba_3 + 3H_2O$ (bei 100°), der über Schwefelsäure getrocknet pulverig und mikrokrystallinisch wird und das Krystallwasser erst bei 215 bis 220° sehr langsam verliert. Andere Salze konnten nicht

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 1024; Monatsh. f. Chem. **1**, 869. — (2) JB. f. 1879, 683.

erhalten werden. Die Bildung der Carboxytartronsäure aus Brenzcatechin ist, wenn man nicht eine Synthese aus den Spaltungsproducten desselben annehmen will, nur durch die Annahme zu erklären, daſs im Benzol jedes Kohlenstoffatom mit *drei* anderen verbunden ist.

A. Fitz (1) identificirte die durch Gährung von milchs. Kalk erhaltene *Normalvaleriansäure* (2) als solche durch Darstellung des wasserfreien *Baryumsalzes*, des 1 Mol. H_2O enthaltenden *Calciumsalzes*, dessen kalt gesättigte Lösung bei 70° erstarrte und des bei 144 bis 145° siedenden Aethylesters.

A. Schirokoff (3) hat die durch Oxydation des *Allyldimethylcarbinols* entstehende *Oxyvaleriansäure* (4) in *Isopropylessigsäure* umgewandelt und dadurch die von Miller (5) nachgewiesene Beziehung zwischen beiden Säuren bestätigt. Die Oxyvaleriansäure verwandelt sich bei fortgesetztem Einleiten von Jodwasserstoff in ihre concentrirte Lösung in einen Krystallbrei von *Jodvaleriansäure*, $(CH_3)_2CJ\text{-}CH_2\text{-}COOH$, vom Schmelzpunkt 79 bis 80°. Dieselbe wird durch Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit Natriumamalgam unter gelegentlichem Zusatz verdünnter Schwefelsäure in Isopropylessigsäure (Isobutylameisensäure) übergeführt, deren Eigenschaften mit denen der Säure von Erlenmeyer und Hell (6) und Schmidt und Sachtleben (7) übereinstimmten.

E. Schmidt (8) theilte Seine (9) Versuche über die Reaction der *Methylcrotonsäure* und *Angelicasäure* ausführlich mit. ie hierbei erhaltene Valeriansäure ist in der That *Methyläthyligsäure*, wie der Vergleich mit der direct dargestellten Säure wies. Am Schlusse findet sich eine tabellarische Zusammenllung der vier isomeren Valeriansäuren und ihrer Verbingen. Derselbe (10) bestätigte ferner gegenüber einer Bekung von Conrad und Bischoff, daſs das von Ihm und

(1) Ber. 1881, 1084. — (2) JB. f. 1880, 1131. — (3) J. pr. Chem. [2] 23. — (4) JB. f. 1879, 643; dieser JB. weiter unten. — (5) JB. f. 1879, — (6) JB. f. 1871, 580. — (7) JB. f. 1878, 713. — (8) Ann. Chem. , 249. — (9) JB. f. 1879, 642. — (10) Ann. Chem. 208, 268.

Berendes (1) beschriebene *Calciumdoppelsalz* der *Methylcrotonsäure* und *Isobutylameisensäure*, $(C_5H_7O_2)_2Ca + (C_5H_9O_2)_2Ca + 9H_2O$, in der That diese Zusammensetzung hat.

Angelicasäure krystallisirt nach Schimper (2) monosymmetrisch. a : b : c = 0,6494 : 1 : 1,1393; $\beta = 79^0 27'$. Große wasserhelle rhomboëderähnliche Krystalle, gebildet von (100) ∞P und (001) 0P. Die Existenz einer vollkommenen Spaltbarkeit nach (00$\bar{1}$) + P∞ gestattete die vollständige Bestimmung der Elemente. Winkel 110 : 1$\bar{1}$0 = $65^0 7'$, 110 : 001 = $81^0 7$, $\bar{1}$01 : 001 = $68^0 31'$.

E. Moritz (3) berichtete über weitere (4) *Homologe der Pyrotraubensäure.* Durch Wechselwirkung von Isobutyrylchlorid und Cyansilber wird neben wenig *Isobutyrylcyanid* (Siedepunkt 117 bis 120°) als Hauptproduct *Diisobutyryldicyanid* (Siedepunkt 226 bis 228°) erhalten. Das letztere ist eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,96 und großer Giftigkeit. Mit Salzsäure geben beide dasselbe *Isobutyrylformamid*, $C_5H_9NO_2$, doch kann das aus dem Dicyanid nicht vollständig von letzterem befreit werden. Es schmilzt bei 125 bis 126°. Durch weitere Behandlung des Dicyanids mit Salzsäure konnte nur eine mit viel Isobuttersäure vermischte Isobutyrylameisensäure gewonnen werden. *Normales Butyrylcyanid* siedet bei 133 bis 137°. Das *Butyrylformamid*, $C_5H_9NO_2$, schmilzt bei 105 bis 106°. Die *Butyrylameisensäure*, $C_5H_8O_3$, kann von der gleichzeitig entstehenden Buttersäure durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume getrennt werden und siedet auch bei gewöhnlichem Druck unter nur geringer Zersetzung bei 180 bis 185°, zersetzt sich aber beim Aufbewahren unter Bildung von Buttersäure.

A. v. Grote, E. Kehrer und B. Tollens (5) haben die Untersuchung der *Lävulinsäure* fortgesetzt. Die Darstellung der Säure wird genau beschrieben; bei Anwendung von Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure nach Conrad's (6) Vor-

(1) In der JB. f. 1878, 717 besprochenen Abhandlung. — (2) Zeitschr. Kryst. **5**, 296. — (3) Chem. Soc. J. **39**, 13. — (4) JB. f. 1880, 792. — (5) Ann. Chem. **206**, 207. — (6) JB. f. 1878, 718.

schrift wird eine etwas gröfsere Ausbeute erzielt, jedoch von geringerer Reinheit (71,3 gegen 63 g aus 1 kg Zucker). Der Siedepunkt der Säure wurde, wie von Conrad, gegen 239° (corr.) gefunden, doch findet beim Sieden stets geringe Zersetzung statt. Folgende Salze und Ester sind neu beschrieben. *Natriumsalz*, $C_5H_9O_3Na$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in zerfliefslichen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Das *Kupfersalz*, $(C_5H_9O_3)_2Cu$, bildet, aus Wasser krystallisirt, eine dunkelgrüne, aus mikroskopischen flachen Nadeln bestehende Salzmasse. Das *Magnesiumsalz* ist wie das des *Baryums* gummiartig, das *Nickelsalz* bildet hellgrüne Nädelchen. Der *Methylester* und *Propylester* wurden mittelst des Silbersalzes dargestellt und besafsen nachstehende Eigenschaften:

Substanz	Siedepunkt		Spec. Gew. (1) bei		Brechungsexponent für D bei 15°	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d^{20}_4}$
	bei mm Druck		0°	20°		
Lävulins. Methyl	743	191-191,5°	1,0684	1,0519	1,4240	52,2
Lävulins. Aethyl	756	200-201°	1,0325	1,0156	1,4234	59,8
Lävulins. Propyl	?	215-216°	1,0108	0,9937	1,4270	67,6

Das in der letzten Columne enthaltene molekulare Brechungsvermögen befindet sich in besserer Uebereinstimmung mit dem aus der Formel der Acetopropionsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$, berechneten, als mit der Berechnung nach einer andern Formel. — Grote und Tollens (2) theilen alsdann die Versuche mit, aus denen Sie (3) geschlossen haben, dafs auch *Dextrose* mit Schwefelsäure geringe Mengen von Lävulinsäure liefert. Schneller als Schwefelsäure wirkt Salzsäure, sodafs bei ...tägigem Kochen von 30 g Dextrose mit 100 g reiner concentrirter Salzsäure 0,85 g lävulins. Zink gewonnen wurden. Dextrose bedarf also stärkerer Einwirkung von Säuren als Lävulose

(1) Auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. — (2) Ann. Chem. ..., 226. — (3) JB f. 1877, 714.

zur Bildung von Lävulinsäure. H. Rodewald und B. Tollens (1) erhielten auch aus *Milchzucker* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure kleine Mengen Lävulinsäure. Kehrer und Tollens (2) erkannten das Reductionsproduct der Lävulinsäure bei genauerer Untersuchung (3) als *normale Valeriansäure*. Zur Darstellung wurden je 5 g Lävulinsäure mit 20 g Jodwasserstoffsäure (1,96 spec. Gewicht) und 1 g rothem Phosphor 12 Stunden auf 150° und nach dem Herauslassen der Gase nochmals 8 Stunden auf 200° erhitzt und der Röhreninhalt unter gleichzeitigem Zutropfen von etwas schwefliger Säure mit Wasserdampf destillirt. Hierbei geht zuerst ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, dann die Valeriansäure über. Die aus dem Natriumsalz abgeschiedene wasserfreie Säure vom spec. Gewicht 0,9608 bei 0°, 0,9448 bei 20° siedete unter 741 mm Druck bei 180 bis 180,5° (corr. 185,75°), löste bei 16° $^1/_{10}$ ihres Volums Wasser klar auf und löste sich selbst in 27 bis 28 Vol. Wasser klar. Ihr *Aethylester* siedete bei 142 bis 143° (corr. 144,5°) und zeigte bei 17,5° den Brechungsexponenten 1,4067 für den Strahl D. Das *Baryumsalz* wurde theils wasserfrei, theils mit $6 H_2O$ krystallisirt erhalten, das *Calciumsalz* mit $1 H_2O$, aufserdem noch das *Kupfer-* und *Silbersalz* untersucht. Niedere Homologe der Valeriansäure wurden nur einmal in kleinen Mengen aufgefunden. Das oben erwähnte Gemenge von Kohlenwasserstoffen destillirte zwischen 127° und 280° und schien aus Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu bestehen, wenigstens wurde durch Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. die Chlorkalkreaction des Anilins erhalten. — Tollens (4) hat Seine (5) Versuche über die *Oxydation* der *Lävulinsäure* ausführlich beschrieben.

O. Wallach (6) untersuchte das Verhalten der *Amide* der *Brenzschleimsäure* gegen *Phosphorchlorid* und fand es dem der Amide anderer einbasischer Säuren analog. *Pyromucamid*,

(1) Ann. Chem. **206**, 231. — (2) Daselbst, 233. — (3) JB. f. 1879, 646. — (4) Ann. Chem. **206**, 257. — (5) JB. f. 1879, 645. — (6) Ber. 1881, 751.

$_4H_3O$. $CONH_2$, welches bei 140 bis 142° schmilzt, liefert mit hosphorchlorid *Furfuronitril*, C_4H_4O . CN, als wasserhelle lüssigkeit von schwachem, an Benzonitril erinnerndem Geruch ıd 146 bis 148° Siedepunkt. *Pyromucäthylamid*, C_4H_3O . ONHC$_2$H$_5$, welches durch längeres Erhitzen von Pyroschleimureäther mit starkem wässerigem Aethylamin auf 100° als ein i 258° siedendes, dickflüssiges Oel erhalten wird, giebt mit hosphorchlorid erwärmt eine krystallinisch erstarrende Flüssigit, deren Chlorgehalt der Formel $(C_4H_3O)CCl_2NHC_2H_5$ entricht und welche zum Theil unzersetzt destillirt. *Pyroschleimsæthylamin* (eine unter 100° schmelzende, krystallinische, sehr rgroskopische Masse) reagirt mit Phosphorchlorid anfangs sehr ürmisch. Das Product der durch schwaches Erwärmen beıdigten Reaction besteht aus einer blätterigen Krystallmasse, e einen starken Phosphorgehalt und über 50 Proc. Chlor entılt; bei weiterem Erhitzen entweicht aufser Salzsäure und hosphoroxychlorid Brenzschleimsäurechlorid als thränenreizende, rischen 160 und 180° siedende Flüssigkeit; der Rückstand entılt das Chlorid einer über 200° siedenden Base (Amidin), $_4H_3O$. $C(NHC_2H_5)=NC_2H_5$, deren *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{14}N_2O$. $Cl)_2PtCl_4$, in schönen Blättchen krystallisirt.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) haben ebenlls (2) *Pyromucamid* dargestellt durch Behandlung der ätherihen Lösung von Pyroschleimsäurechlorid mit Ammoniakgas s sublimirt in grofsen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen ım Schmelzpunkt 142 bis 143°) und hieraus durch Destillation it Phosphorsäureanhydrid das Nitril der Pyroschleimsäure, *ırfuronitril*, C_4H_3O . CN, als farblose, bei 147° siedende Flüsgkeit erhalten. Durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure rd es in *Furfurylamin*, C_4H_3O . CH_2NH_2 (3), übergeführt.

T. Reibstein (4) hat die *Komensäure* genauer untersucht. ie Komensäure ist eine einbasische Oxysäure. Der Schmelzınkt des nach How (5) dargestellten *Komensäureäthyläthers*,

(1) Ber. 1881, 1058. — (2) Vgl. Wallach, dieser JB. S. 724. — (3) Dieser JB. S. 429. — (4) J. pr. Chem. [2] 24, 276. — (5) JB. f. 1851, 424.

$C_5H_2O_2(OH)COOC_2H_5$, wurde bei 126,5° beobachtet. Erhitzt man denselben mit Essigsäureanhydrid auf 150°, so geht er allmählich in Lösung; die Lösung enthält den *Acetylkomensäureäther*, welcher aus absolutem Alkohol in langen, bei 104° schmelzenden Nadeln krystallisirt und durch Wasser in Komensäureäther und Essigsäure zersetzt wird. Die freie Komensäure wird durch Salpetersäure zerstört, ihr Aether dagegen in *Nitrokomensäureäther*, $C_5H(NO_2)O_2(OH)COOC_2H_5$, übergeführt. Am besten stellt man letzteren mittelst salpetriger Säure dar, durch Einleiten in abgekühlten wasserfreien Aether, in welchen nach und nach so viel sehr fein gepulverter Komensäureäther eingetragen wird, als sich löst; der durch Verdunstung erhaltene Nitroäther wird aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet kleine gelbe Nadeln, die sich in Aether und heifsem Wasser ziemlich leicht lösen, vom Schmelzpunkt 147°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Der Aether zersetzt die Carbonate unter Bildung von Salzen. *Natriumsalz*, $C_5H(NO_2)O_2(ONa)COOC_2H_5$; Aggregate gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Nädelchen, die beim Erhitzen heftig explodiren (ebenso die anderen Salze). *Kaliumsalz*, goldgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nädelchen. *Baryumsalz* und *Calciumsalz* werden aus den Alkalisalzen durch die entsprechenden Chloride als gelbe Niederschläge gefällt. Das *Silbersalz* entsteht schon aus der wässerigen Lösung der Säure durch Silbernitrat und bildet feine orangegelbe Nädelchen, welche schon in der Kälte (sofort beim Zusatz von Ammoniak) Silber abscheiden. — Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird der Nitroäther in salzs. Amidokomensäure umgewandelt, welche beim Eindampfen die Salzsäure vollständig abgiebt. Die *Amidokomensäure*, $C_5H(NH_2)O_2(OH)COOH + H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, weifsen, seideglänzenden Nädelchen, welche bei 110° wasserfrei werden. Sie ist in kaltem Wasser und in starkem Alkohol schwer löslich, in Aether fast unlöslich; die wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine indigblaue, mit mehr eine rothe Färbung. Sie löst sich in starker warmer Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich *salzs. Amidokomensäure*, $C_6H_5NO_5$, HCl

$+ 3H_2O$, in glimmerartigen Schuppen aus, welche sich nicht ohne Verlust der Salzsäure entwässern lassen und durch kaltes Wasser zersetzt werden. — Leitet man in eine ätherische Lösung von Komensäureäther Ammoniak, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag des Ammonsalzes des Aethers, welcher sich bei längerem Einleiten in das Ammonsalz des Komenamids verwandelt. Durch Zersetzung desselben mit Salzsäure wird *Komenamid*, $C_5H_2O_2(OH)CONH_2$, als schwerer krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in weifsen Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol lösen. Durch Alkalien wird es unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Das Komenamid bildet Salze. Das oben erwähnte *Ammonsalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_5H_2O_2(OK)CONH_2 + H_2O$, wird aus der alkcholischen Lösung des Amids durch alkoholisches Kali in gelblichen Nadeln ausgeschieden, die sich in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht lösen. — Mit dem Komenamid isomer ist die *Komenaminsäure*, $C_5H_3NO(OH)COOH$, welche ebenso wie ihr Aethyläther schon von How (1) dargestellt, aber für eine Aminsäure gehalten wurde. Der *Komenaminsäureäther* (Schmelzpunkt 205°) löst sich leicht in Ammoniak; Chlorbaryum fällt aus dieser Lösung das *Baryumsalz*, $(C_5H_3NO.O.COOC_2H_5)_2Ba + 2H_2O$, in kleinen gelben Nädelchen, die sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht lösen und dadurch allmählich verseift werden. Die Komenaminsäure bildet sich auch durch eine noch unaufgeklärte Reaction beim Erhitzen von Bromkomensäure mit starkem Ammoniak auf 150°. — Barytwasser erzeugt in einer Lösung von Bromkomensäure einen gelben, ganz unlöslichen Niederschlag von *bromkomens. Baryum*. Kocht man denselben längere Zeit mit überschüssigem Barytwasser, so geht er in ebenfalls schwer lösliches *oxykomens. Baryum* über. Leichter wird die *Oxykomensäure*, $C_5HO_2(OH)_2COOH$, durch Kochen von Bromkomensäure mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erhalten. Sie krystallisirt (mittelst des schwer

(1) JB. f. 1855, 494.

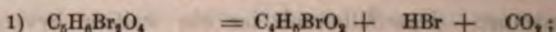
löslichen Ammonsalzes gereinigt) aus Wasser in langen weifsen, schnell verwitternden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, oder in kleinen Prismen mit 1 Mol. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich; die wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Der *Oxykomensäureäthyläther*, $C_5HO_2(OH)_2COOC_2H_5$, wird durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure gewonnen; er krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 204° schmelzenden Prismen. Er löst sich schwer in kaltem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. *Diacetyloxykomensäureäther* entsteht beim Erhitzen des Aethers mit Essigsäureanhydrid auf 150° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 75°. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; sie zersetzt sich bei längerem Stehen. *Salze.* Die Oxykomensäure ist eine einbasische Dioxysäure. Ihre basischen Alkali- und Erdalkalisalze sind gelb gefärbt. Das *Silbersalz* schwärzt sich schon in der Kälte. Das *Ammonsalz*, $C_5HO_2(OH)_2COONH_4$, wird unter Vermeidung eines Ueberschusses von Ammoniak in kleinen Nadeln erhalten, die sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser lösen. Die wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Das entsprechende *Baryumsalz*, $(C_5HO_2(OH)_2COO)_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich bei längerem Stehen einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung der freien Säure in kurzen dicken, in Wasser ganz unlöslichen Prismen aus. Aus einer stark ammoniakalischen Lösung der Säure wird durch Chlorbaryum das *neutrale Baryumsalz*, $(C_5HO_2 . O_2 . COO)_2Ba_3$, als gelber, amorpher, schwierig zu reinigender Niederschlag erhalten. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Säure alkoholisches Kali, so scheidet sich zunächst ein weifser krystallinischer Niederschlag aus, welcher durch mehr Kali in das gelbe *neutrale Kaliumsalz*, $C_5HO_2(OK)_2COOK$, verwandelt wird. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich. — Durch Erhitzen von Oxykomensäure mit starkem Ammoniak auf 150 bis 160° und Ansäuern mit Salzsäure wird *Oxykomenaminsäure*, $C_6H_5NO_5$ (= $C_5H_2NO(OH)_2COOH$?), in braunen

Krystallen erhalten. Durch Thierkohle gereinigt krystallisirt die Säure aus heiſsem Wasser in kleinen weiſsen, gut ausgebildeten Nadeln mit 1 Mol. H_2O, welches bei 110° entweicht. In Alkohol ist sie wenig, in Aether fast gar nicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum und Ammoniak eine kornblumenblaue Fällung, die alkoholische mit alkoholischem Kali blaue Flocken, die sich in Wasser farblos lösen. Sie löst sich leicht in Säuren, giebt aber damit keine krystallisirbaren Salze. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sie sich von der isomeren Amidokomensäure, mit welcher sie in der Eisenchloridreaction übereinstimmt. Das Silbersalz ist ein weiſser krystallinischer, sich bald schwärzender Niederschlag. Die Oxykomenaminsäure steht zur Amidokomensäure wahrscheinlich in derselben Beziehung, wie die Pyromekazonsäure zur Amidopyromekonsäure (1). Durch Erhitzen von Komensäure mit Jodwasserstoffsäure wurde kein glattes Resultat erhalten.

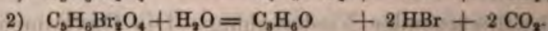
P. Krusemark (2) hat die Zersetzung der *Citra-* und *Mesadibrombrenzweinsäure* in alkalischer und wässeriger Lösung genauer untersucht (3). Zur Bereitung beider Säuren werden 4 Thle. Citra- resp. Mesaconsäure, 5 Thle. Brom und 4 bis 5 Thle. Wasser zusammengebracht. Die Citraconsäure verbindet sich mit dem Brom schnell und ohne äuſsere Erwärmung, das Mesaconsäuregemisch wurde in Röhren auf 60 bis 70° bis zur Entfärbung erwärmt. Die im Vacuum auskrystallisirten Verbindungen wurden durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt. Die Citradibrombrenzweinsäure schmilzt, anscheinend ohne Zersetzung, bei 150°, die Mesadibrombrenzweinsäure nicht, wie früher (4) angegeben, bei 170°, sondern je nach der Schnelligkeit der Erwärmung des Bades bei 193 bis 194° oder erst bei 204° unter Gasentwicklung. Wird *Citradibrombrenzweinsäure* mit 2 Mol. Natriumcarbonat (90 g Säure und 66 g Na_2CO_3 in 1 Liter Wasser gelöst) am Rückfluſskühler erwärmt, so beginnt bei 60° eine neue starke Entwicklung von Kohlensäure, nach

(1) JB. f. 1879, 650. — (2) Ann. Chem. **206**, 1. — (3) Vgl. Morawski, JB. f. 1876, 533; Friedrich, JB. f. 1880, 790. — (4) JB. f. 1877, 717.

deren Beendigung die Flüssigkeit untersucht wurde. Sie enthielt *Propionaldehyd,* eine geringe Menge einer bei 128 bis 130° siedenden Flüssigkeit (wahrscheinlich ein Polymeres des Propionaldehyds), *Brommethacrylsäure*, welche sich nach dem Abdestilliren der ersteren beim Ansäuern als Krystallbrei ausschied und Bromnatrium. Da die Brommethacrylsäure beim Kochen mit kohlens. Natrium nicht verändert wird, so ist sie nicht als intermediäres Product für die Bildung des Propionaldehyds anzusehen, es ist vielmehr anzunehmen, dafs folgende beide Processe nebeneinander verlaufen :



1) $C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$;



2) $C_5H_6Br_2O_4 + H_2O = C_3H_6O + 2\,HBr + 2\,CO_2$.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Citradibrombrenzweinsäure beim Kochen mit 5 Thln. Wasser. Die *Brommethacrylsäure* $C_4H_5BrO_2$ schmolz bei 62 bis 63°. Ihr *Calciumsalz* $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 3\,H_2O$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer (100 Thle. der bei 11° gesättigten Lösung enthielten 5,37 bis 5,51 Thle. wasserfreies Salz), in heifsem viel leichter löslich. *Mesadibrombrenzweinsäure* liefert beim Erwärmen mit Sodalösung ebenfalls Kohlensäure, Bromwasserstoff, Propylaldehyd und ein Gemisch von Brommethacrylsäure und der isomeren Isobrommethacrylsäure, welche vermittelst der Calciumsalze leicht zu trennen sind. Die *Isobrommethacrylsäure* krystallisirt aus Wasser, in dem sie erheblich leichter löslich ist als Brommethacrylsäure. in grofsen glänzenden Blättern, schmilzt bei 65 bis 66° und bildet gern übersättigte Lösungen. Beim Kochen mit Sodalösung erleidet sie ebenfalls keine Zersetzung. Ihr *Calciumsalz* $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 2\,H_2O$ ist viel leichter löslich als das der isomeren Säure (100 Thle. der bei 5° gesättigten Lösung enthielten 44,65 bis 44,97 Thle. wasserfreies Salz). Beide Säuren werden durch Natriumamalgam zu *Isobuttersäure* reducirt (1), die Isosäure jedoch weit langsamer und nur beim Erwärmen. Beim Kochen mit Wasser liefert die Mesadibrombrenzweinsäure keine Brommethacrylsäure, sondern neben Kohlensäure Bromwasserstoff

(1) Swarts, Geromont, Morawski, JB. f. 1873, 583.

und Propylaldehyd *Bromcitraconsäureanhydrid* (1). Dasselbe krystallisirt aus heifsem Schwefelkohlenstoff in grofsen glänzenden durchsichtigen Blättern vom Schmelzpunkt 99 bis 100°. Es ist identisch mit der von Morawski (2) durch trockene Destillation der Mesadibrombrenzweinsäure, von Lagermark (3) durch Einwirkung von Brom auf Brnezweinsäure erhaltenen Verbindung, trotz der entgegenstehenden Angaben von Bourgoin (4). Alle diese Körper schmelzen bei 99 bis 100° und geben beim Kochen mit Baryumcarbonat *monobromcitracons. Baryum* $C_5H_3BrO_4Ba + H_2O$. Durch Kochen mit Sodalösung wird bromcitracons. Natron gebildet, eine weitere Veränderung findet nicht statt. Das *Calciumsalz* $C_5H_3BrO_4Ca + 1^1/_2 H_2O$ bildet harte farblose, schwer lösliche Krystalle und verliert das Krystallwasser vollständig erst bei 140 bis 150°. Auf Grund der besprochenen Resultate werden die Formeln aufgestellt (5) :



welche es erklären, wie aus beiden Säuren dieselbe Brommethacrylsäure CH_3-C(COOH)-CHBr, aus der zweiten aufserdem noch die isomere Isobrommethacrylsäure CH_2=C(COOH)-CH_2Br entstehen kann.

Saures citracons. Calcium, $(C_5H_5O_4)_2Ca + 3 H_2O$, krystallisirt nach C. Bodewig (6) monosymmetrisch. a : b : c = 1,4352 : 1 : 1,8637; β = 73°8′. Etwas tafelförmige und nach der Axe b verlängerte Krystalle der Combination : a = $\infty P \infty$ (100), r = $-P\infty$ (101), c = 0 P (001); $\varrho = +P\infty$ ($\bar{1}$01), ω = $-^2/_3$ P (223), o = $-$P (111), m = ∞ P (110), l = $P\infty$ (011), q = 2$P\infty$ (021). Winkel p : a = 53°57′, c : p = 99°50′, c : c = 57°39′. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Axen parallel $\infty P \infty$.

(1) Kekulé, JB. f. 1861, 373; f. 1862, 313. — (2) JB. f. 1874, 616. — (3) JB. f. 1870, 669. — (4) JB. f. 1877, 713. — (5) Vgl. daselbst, 669. — (6) Zeitschr. Kryst. 5, 561.

Itaconsäureanhydrid krystallisirt nach C. Bodewig (1) rhombisch. a : b : c = 0,6168 : 1 : 0,4545. Prismatische Krystalle (aus Chloroform) mit den Flächen m = $\infty P(110)$, n = $\infty \breve{P} 2 (120)$, r = $\bar{P}\infty (101)$, seltener q = $\breve{P}\infty (011)$, o = P(111), b = $\infty \breve{P}\infty (010)$. Winkel r : r = 72°46′, m : m = 63°20′. Spaltbarkeit nicht nachweislich. Die Auslöschungen sind den Kanten m : m parallel.

Ueber die *Aether* der *isomeren Pyrocitronensäuren* liegen mehrere Untersuchungen vor. W. H. Perkin (2) stellte die *Methyl-* und *Aethyläther* der *Citra- und Mesaconsäure* dar durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die betreffenden alkoholischen Lösungen. *Citraconsäuremethyläther* wurde außerdem aus citracons. Silber und Jodmethyl mit demselben Siedepunkt und spec. Gewicht gewonnen. *Mesaconsäuremethyläther* aus Mesaconsäurechlorid und Methylalkohol war nicht völlig rein und siedete 5° zu hoch. Die folgende Uebersicht enthält die physikalischen Eigenschaften der Aether :

Name	Siedepunkt Quecksilber ganz im Dampf	Spec. Gew. (3) bei		Löslich bei 15° in Theilen Wasser	Magnetische Rotations-kraft b. 24° (4)	Brechungs-äquivalent für		Dispersions-äquivalent
		15°	30°			A	H	
Citraconsäure-methyläther	212°	1,1168	1,1050	35	1,063	62,87	66,82	3,95
Mesaconsäure-methyläther	205°	1,1254	1,1138	122	1,154	63,10	67,62	4,52
Citraconsäure-äthyläther	231,75°	1,050	1,038	—	1,120	78,04	82,69	4,65
Mesaconsäure-äthyläther	229°	1,051	1,039	—	1,168	78,53	83,74	5,21

Die physikalischen Eigenschaften der isomeren Verbindungen zeigen dieselben Differenzen wie die Aether der α- und β-Cumarsäure (5) mit Ausnahme des Siedepunktes, welcher im entgegengesetzten Sinne differirt, und zwar sind die Differenzen bei

(1) Zeitschr. Kryst. **5**, 558. — (2) Ber. 1881, 2540; Chem. Soc. J. **39**, 554. — (3) Auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. — (4) Die des Wassers für D = 1 gesetzt. — (5) Dieser JB. : aromatische Säuren.

den Methyläthern viel gröfser als bei den Aethyläthern. Eine fernere Parallele besteht in den Säuren Fumarsäure und Maleïnsäure (1). Alle drei Säurepaare besitzen nur je ein Anhydrid. Eine Analogie zeigt sich zwischen Citra- und Mesaconsäure einerseits, Fumar- und Maleïnsäure andererseits auch im Verhalten der Anilinsalze. *Citracons. Anilin* giebt beim Eindampfen, sowie bei einigem Stehen in der Kälte *Phenylcitraconimid*, *mesacons. Anilin* verändert sich beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung nicht; ebenso bleibt *fumars. Anilin* beim Eindampfen unverändert, während *maleïns. Anilin* einen in Wasser unlöslichen Rückstand giebt, der aus Alkohol in schönen, bei 210 bis 211° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Eine andere in heifsem Wasser lösliche Substanz scheidet sich aus einer kalten Lösung von maleïns. Anilin beim Stehen aus.

Auf Veranlassung von R. Anschütz (2) haben W. Petri (3) und O. Strecker Aether der *Citra-*, *Mesa-* und *Itaconsäure* durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Lösungen der Säuren in den betreffenden Alkoholen dargestellt mit nachstehendem Resultat :

	Siedepunkt (4)	Spec. Gew. (5)
Citraconsäuremethyläther	210,5°	1,1172 bei 13,8°
Mesaconsäuremethyläther	203,5°	1,1293 bei 11,8°
Itaconsäuremethyläther	210 bis 212,5°	1,1399 bei 14,7°
Citraconsäureäthyläther	231°	1,047 bei 15°
Mesaconsäureäthyläther	229°	1,043 bei 20°
Itaconsäureäthyläther	228 bis 229°	1,051 bei 15°.

Durch Verseifung der drei letzteren mit Barythydrat erhielt Petri dieselben *Baryumsalze*, welche durch Sättigung der Säuren gewonnen werden, nämlich *citracons.* $(C_5H_4O_4)_2Ba + 2\,{}^1/_2 H_2O$, *mesacons.* $(C_5H_4O_4)_2Ba + 4\,H_2O$, *itacons.* $(C_5H_4O_4)_2Ba + H_2O$. Diefs befindet sich im Widerspruch mit der Angabe von Swarts (6), welcher durch Verseifung des aus Itaconsäure und

(1) Dieser JB. S. 716. — (2) Ber. 1881, 1634 u. 2784. — (3) Ausführl. Dessen Inauguraldissertation, Bonn. — (4) Quecksilberfaden ganz im Dampf. — (5) Auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. — (6) JB. f. 1873, 579

namentlich des aus Citraconsäure mit Salzsäuregas dargestellten Aethyläthers Mesaconsäure erhielt. Anschütz erhielt auf dem angegebenen Wege aus Itaconsäure nicht immer Aether von gleicher Reinheit; sowohl der auf diese Art als aus itacons. Silber mit Jodäthyl bereitete Aethyläther zeigte die von Swarts beschriebene *Polymerisirung*, doch erhielt Anschütz den polymeren Aether schliefslich als durchsichtige spröde Masse von glasartigem Bruch und starker Lichtbrechung, welche sich bei der Destillation völlig zersetzte. Petri hat ferner die Chloride der drei Säuren dargestellt resp. darzustellen versucht. Phosphorchlorid wirkt auf Itaconsäureanhydrid erst bei Wasserbadwärme; das durch Rectification unter geringem Druck gereinigte *Itaconylchlorid* $C_3H_4(COCl)_2$ bildet eine heftig thränenreizend riechende Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 89° siedet. Mesaconsäure reagirt mit Phosphorpentachlorid schon in der Kälte; das *Mesaconylchlorid* ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 80° siedet. Citraconsäureanhydrid wird von Phosphorchlorid schwierig und unvollständig zersetzt; das Product besteht wesentlich aus Itaconylchlorid, scheint jedoch nach Anschütz auch Citraconylchlorid zu enthalten. — *Acetylchlorid* (1) wirkt nach Petri auf Mesaconsäure im Wasserbade nicht ein, etwas über 100° im zugeschmolzenen Rohr unter Bildung von *Citraconsäureanhydrid;* die Mesaconsäure scheint daher kein eigenes Anhydrid zu bilden (2). Anschütz machte ferner weitere (1) Mittheilungen über Citracon- und Itaconsäureanhydrid. *Citraconsäureanhydrid* schmilzt bei + 7° und bleibt sehr gern im Zustande der Ueberschmelzung, der aber bei niederer Temperatur durch vorhandene oder eingetragene Itaconsäure aufgehoben wird. *Itaconsäureanhydrid* verbindet sich nach Petri mit Brom in chloroformischer Lösung unter lebhafter Wärmeentwicklung zu *Itadibrombrenzweinsäureanhydrid*, welches aus Schwefelkohlenstoff in kleinen glänzenden, bei 50° schmelzenden Krystallen des rhombischen Systems anschiefst. Sie verwandeln sich beim Kochen mit Wasser in

(1) JB. f. 1880, 814. — (2) Vgl. Perkin, dieser JB. S. 733.

Itadibrombrenzweinsäure, beim Destilliren im Vacuum (bei 174 bis 175°) oder unter gewöhnlichem Druck (bei 240 bis 250°) in Bromitaconsäureanhydrid und Bromwasserstoff.

R. Fittig (1) hat weitere Untersuchungen über die ungesättigten Säuren veröffentlicht.

1) C. Geisler hat die *Brenzterebinsäure* bearbeitet. Zur Gewinnung einer möglichst grofsen Ausbeute an Brenzterebinsäure wird Terebinsäure (2) (je 50 g) so rasch als möglich und unter guter Kühlung der Vorlage destillirt, das Destillat mit Wasser übergossen und mit Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann mit Kohlensäure gesättigt und zur Entfernung des mit der Brenzterebinsäure isomeren Lactons (3) fünf- bis sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wird darauf concentrirt, das sich hierbei ausscheidende teracons. Baryum (s. unten) entfernt, die wieder verdünnte Lösung mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat nebst den (heifsen) Waschwässern das Baryumsulfats zur Trennung von nicht flüchtiger Terebinsäure destillirt. Das Destillat wird mit Calciumcarbonat neutralisirt, das brenzterebins. Calcium auskrystallisirt und mit mäfsig starker Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Brenzterebinsäure durch Schütteln mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung gewaschen. Die so gereinigte Säure ist eine bei — 15° noch nicht erstarrende Flüssigkeit von eigenthümlichem scharfem Geruch. Sie löst das 2- bis 3 fache

(1) Ann. Chem. 208, 31. — (2) Zur Darstellung der Terebinsäure wird Terpentinöl nach der Vorschrift von Mielck (JB. f. 1876, 566) mit Salpetersäure oxydirt, dann der Inhalt der Retorten in Schalen auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdampft, der tief schwarze Rückstand noch heifs in Schalen gebracht und hierin zuerst mit gewöhnlicher (? S.) concentrirter Salpetersäure, nachher unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure oxydirt, bis eine Probe keine Oxalsäure mehr enthält. Darauf wird die Masse ziemlich stark verdünnt, von ausgeschiedener Terephtalsäure filtrirt und wieder eingedampft, worauf die Terebinsäure rasch farblos auskrystallisirt. Sie wird durch einmaliges Waschen mit Aether von einer stickstoffhaltigen Säure befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute circa ... proc. des Terpentinöls. — (3) JB. f. 1879, 661.

Volum Wasser, durch weiteren Wasserzusatz tritt eine Trennung in zwei Schichten ein und erst durch viel Wasser entsteht wieder eine homogene Lösung. Das *Calciumsalz* $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt leicht in farblosen glänzenden Prismen, die sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem lösen, bei 100° $2^1/_2$ Mol. Wasser, den Rest bei 120° verlieren. Bei längerem Aufbewahren im Exsiccator scheint es sich zu verändern. Das *Silbersalz* $C_6H_9O_2Ag$ fällt aus der Lösung des Calciumsalzes durch Silbernitrat als weifser Niederschlag, welcher sich beim Kochen mit Wasser schwärzt und aus der filtrirten Lösung in gefärbten Krystallblättern ausscheidet. Durch längeres Kochen mit Wasser oder Destillation mit Wasserdampf wird die Brenzterebinsäure nicht verändert; doch geht sie durch Destillation theilweise, durch einstündiges Kochen am Rückflufskühler vollständig in das isomere *Lacton* über (1). Dieselbe schon früher (2) besprochene Umwandlung erleidet auch die reine Brenzterebinsäure bei der Behandlung sowohl mit wässeriger als mit wasserfreier Bromwasserstoffsäure (3); die letztere Reaction beweist, dafs Wasser bei dieser Umwandlung nicht erforderlich, vielmehr die anfangs gebildete Bromisocapronsäure sich in das Isocaprolacton und Bromwasserstoff spaltet: $C_5H_{10}BrCOOH = C_5H_{10}(\widehat{CO)O} + HBr$. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung vereinigt sich die Brenzterebinsäure lebhaft zu der schon von Mielck (4) beschriebenen *Dibromisocapronsäure*. Diese erleidet durch Kochen mit Wasser, leichter noch in neutraler oder alkalischer Lösung eine analoge Zersetzung wie die Monobromsäure. Zur Darstellung des hierbei entstehenden *Terelactons*

(1) Fittig macht auf einen ähnlichen Uebergang aufmerksam, den von Gabriel und Michael (JB. f. 1877, 662) beobachteten der *Zimmtcarbonsäure* $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH{=}CH{-}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ bei ihrem Schmelzpunkt in das isomere Lacton $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH{-}CH_2{-}COOH\\CO\end{matrix}\right>O$. — (2) JB. f. 1879, 661. — (3) Die hierbei früher beobachtete vermeintliche Verbindung hat sich als Dibromcapronsäure erwiesen. — (4) JB. f. 1876, 568.

$_3O_2$ wird eine Lösung der Dibromisocapronsäure in 5 bis 6 .. Wasser mit $1^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 (auf 1 Mol. Säure) versetzt eine Stunde am Rückflufskühler erwärmt, dann mit Salz- e angesäuert, einmal aufgekocht, abgekühlt, wieder mit ens. Natron alkalisirt (1) und mit Aether ausgeschüttelt. iedet bei 210°, erstarrt bei niederer Temperatur und schmilzt ı wieder bei 10 bis 12°. Es erfordert 4 Vol. Wasser zur ıng und wird aus dieser Lösung durch kohlens. Kali sofort schieden. Durch Kochen mit Barytwasser geht es in das rphe *Baryumsalz der Oxysäure* $(C_6H_9O_3)_2Ba$ über. — Die ı erwähnte *Teraconsäure* $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(COOH)_2$ ist ein der Terebinsäure isomeres Umwandlungsproduct des letz- ı; sie ist eine zweibasische Säure und steht zur Terebin- e $C_5H_9(COOH)(\overset{\frown}{CO})O$ in derselben Beziehung wie die Brenz- ɔinsäure zum Isocaprolacton. Sie entsteht bei der Destil- n der Terebinsäure nur in sehr geringer Menge (1 Proc.), ı aber nach neueren Versuchen von W. Roser glatt aus binsäureäther (1 Mol.) durch Einwirkung von 1 At. Natrium er- n werden; die hierbei entstehende dicke Masse wird in Wasser st, mit Salzsäure versetzt und die dadurch abgeschiedene sigkeit (saurer Teraconsäureäther?) verseift. Die Teracon- e ist in kaltem Wasser viel leichter als Terebinsäure, in sie- lem sowie in Alkohol sehr leicht löslich, etwas weniger in ıer. Aus Aether wird sie in gröfseren Krystallen erhalten, nach Fock dem asymmetrischen System angehören. Beob- ete Formen (001) (100) (010). Winkel 100 : 010 = 71°26′, : 001 = 61°8′, 010 : 001 = 72°50′. Zwillinge nach (010) t selten. Sie schmilzt bei 161 bis 163° unter Zersetzung. *Baryumsalz* $C_7H_8O_4Ba$ scheidet sich aus der mit Chlorbaryum ıischten Lösung des Ammoniumsalzes erst beim Kochen in zenden Krystallen ab, die sich einmal ausgeschieden sehr rer wieder lösen. Ebenso verhält sich das *Calciumsalz* $_8O_4Ca$, das jedoch schon bei längerem Stehen in der Kälte

1) Diese Behandlung ist erforderlich, weil die Lactone bei längerem rmen mit kohlens. Alkalien in Salze der Oxysäuren übergehen.

als sandiges Pulver abgeschieden wird. Beim Erhitzen über 100° spaltet sich die Teraconsäure in Wasser und ein Anhydrid, welches bei 270 bis 280° unter geringer Zersetzung siedet und sich mit Wasser wieder zu Teraconsäure vereinigt. Durch rauchende Bromwasserstoffsäure wird Teraconsäure in Terebinsäure d. h. das mit ihr isomere Lacton übergeführt.

2) J. Bredt (1) machte weitere (2) Mittheilungen über das *Isocaprolacton* $(CH_3)_2(=CO)-CH_2-CH_2-CO$. Es löst sich bei 0° in 2 Vol. Wasser, die Lösung wird schon bei gelinder Erwärmung trübe, bei 30 bis 40° undurchsichtig weiſs wie Milch, bei 80° wieder völlig klar; bei langsamem Erkalten wiederholen sich diese Erscheinungen. Das Verhalten des Lactons gegen Barythydrat ist schon beschrieben (2); die mäſsig concentrirte Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von *oxyisocaprons. Silber*, $C_6H_{11}O_3Ag$, welches aus heiſsem Wasser in breiten Nadeln krystallisirt. Durch Kochen mit Baryumcarbonat wird dieselbe Umwandlung nur sehr langsam vollzogen. Die freie Oxyisocapronsäure ist existenz- und sogar krystallisationsfähig, zerfällt aber schon im Exsiccator allmählich in Wasser und das Lacton. Eine ätherische Lösung des Isocaprolactons giebt bei gelindem Erwärmen mit Natrium (besser Natriumamalgam) dicke Flocken einer zerflieſslichen *Natriumverbindung* $C_6H_9O_2Na$. Daſs dasselbe Lacton durch Oxydation der Isocapronsäure erhalten wird, ist schon erwähnt worden (3). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Lacton unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure zu einer Säure $C_6H_8O_4 = CH_3[-C(COOH)O]-CH_2 CH_2-CO$ oxydirt, welche durch das Calciumsalz gereinigt farblose, zerflieſsliche, bei 68 bis 70° schmelzende Krystalle bildet. Sie ist das Lacton der *Methyloxyglutarsäure*, $CH_3 . C(OH)(COOH) . CH_2 . CH_2 . COOH$ *(Glutarsäure* (4)), welche im freien Zustande ebenso unbeständig ist wie die Diaterebinsäure. Die Salze entsprechen aber der Formel

(1) Ann. Chem. **208**, 55. — (2) JB. f. 1880, 759. — (3) JB. f. 1880, 718 und 759. — (4) Markownikoff, JB. f. 1876, 550.

der zweibasischen Säure $C_6H_{10}O_5$. Das *Calcium*salz $C_6H_8O_5Ca + 7H_2O$ wird durch Kochen der Lactonsäure mit Calciumcarbonat, Fällen der concentrirten Lösung mit Alkohol und Wiederauflösen in siedendem Wasser in gut ausgebildeten, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten. Seine Lösung giebt mit Silbernitrat einen voluminösen schleimigen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_6H_8O_5Ag_2$. Nach einer späteren Mittheilung von Bredt (1), in welcher angegeben wird, dafs dieselbe Säure auch direct aus Isocapronsäure durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure dargestellt werden kann, läfst sich auch das *Silbersalz der einbasischen Lactonsäure* $C_6H_7O_4Ag$ erhalten, indem man die kalte Lösung derselben mit Silbercarbonat behandelt und den durch Eintrocknen im Vacuum erhaltenen Rückstand zur Entfernung freier Säure mit Aether extrahirt; es ist in Wasser leicht löslich.

3) R. Fittig und E. Hjelt (2) gaben eine nähere Beschreibung des *normalen Caprolactons* (3). Dasselbe bleibt noch bei —18° flüssig; es löst sich in 5 bis 6 Vol. kalten Wassers, die Lösung zeigt beim Erwärmen dasselbe Verhalten wie die des Isocaprolactons. Neben dem Lacton entsteht beim Kochen der Monobromcapronsäure mit Wasser in kleiner Menge eine isomere, von der Hydrosorbinsäure anscheinend verschiedene Säure $C_6H_{10}O_2$. Leichter, schon bei gewöhnlicher Temperatur, erfolgt die Bildung des Lactons durch kohlens. Alkali; oxycaprons. Salz entsteht hierbei *nicht,* woraus sich ergiebt, dafs das Lacton ein directes Spaltungsproduct der Bromcapronsäure ist. Die durch Kochen mit Barytwasser entstehende *Oxycapronsäure* ist schon von Landsberg (4) beschrieben. Bei der Oxydation mit ziemlich starker Salpetersäure liefert das normale Caprolacton *Bernsteinsäure.* Auch die flüssige Dibromcapronsäure aus Hydrosorbinsäure giebt bei der Zersetzung mit Wasser oder kohlens. Alkalien ein Gemisch von zum Theil gebromten Lactonen.

(1) Ber. 1881, 1780. — (2) Ann. Chem. 208, 67. — (3) JB. f. 1880, 759. — (4) JB. f. 1879, 660.

4) R. Fittig und O. Krafft (1) berichteten ausführlich über die *Terpenylsäure* und deren Zersetzungsproducte (2). Die Darstellung der Säure ist bereits beschrieben (3). Ihre Krystalle gehören nach W. Schimper dem asymmetrischen System an. a : b : c = 0,3419 : 1 : 1,1144. $\alpha = 56^0 54'$, $\beta = 80^0 3'$, $\gamma = 84^0 31'$. Wasserhelle kurze Prismen nach b = (010) ∞P$\breve{\infty}$, ferner a = (100) ∞P$\bar{\infty}$, o = (1$\bar{1}$1) ‘P, c = (001) 0P, bisweilen w = (34$\bar{8}$) $^1/_2$P$^4/_3$. Winkel a : b = $76^0 40'$, b : c = $54^0 59'$, a : c = $74^0 20'$, o : b = $104^0 24'$, o : c = $64^0 10'$. Keine deutliche Spaltbarkeit. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf die Terpenylsäure. Die durch kohlensaure Salze darstellbaren Salze der einbasischen Terpenylsäure sind bereits beschrieben (2), ebenso (3) die *diaterpenylsauren Salze,* welche durch Erwärmen der Terpenylsäure mit den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle entstehen. Bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure entsteht aufser *Teracrylsäure* (4) ein neutrales Oel ($C_{13}H_{20}O_2$?). Das von Amthor (5) hierbei erhaltene vermeintliche Lacton hat sich als irrig erwiesen, ebenso die isomere Säure, welche Krafft (6) durch Erwärmen der Teracrylsäure mit Kalilösung erhalten zu haben glaubte. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht fast nur Essigsäure. Teracrylsäure löst sich in dem gleichen Volum rauchender Bromwasserstoffsäure klar auf, nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung einer öligen *Bromheptylsäure,* welche sich später wieder löst; die Flüssigkeit enthält nun das *Heptolacton* $C_6H_{12}(CO)O$, welches durch einmaliges Aufkochen der verdünnten Lösung, Neutralisiren mit kohlens. Alkali und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Die Umwandlung ist eine vollständig glatte. Das Heptolacton ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt

(1) Ann. Chem. **208**, 71. — (2) JB. f. 1875, 584; f. 1876, 574. — (3) In den JB. f. 1877, 722 besprochenen Abhandlungen. Auch die Terpene des *Citronenöls, Kümmelöls, Petersilienöls* und *Spiköls* geben mit Chromsäuregemisch neben Essigsäure und Terephtalsäure ein Gemisch von Terpenylsäure und Terebinsäure. — (4) JB. f. 1877, 722. — (5) JB. f. 1880, 760. — (6) JB. f. 1877, 723.

220°, welche bei 0° erstarrt und bei 11° wieder flüssig wird. Es erfordert bei 0° 12 Thl. Wasser zur Lösung; die Lösung zeigt beim Erwärmen dieselben Erscheinungen wie die Caprolactone. Durch Kochen mit Alkalien oder Barythydrat geht das Lacton in *Oxyheptylsäure* über, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Lacton und Wasser zerfällt. Das *Baryumsalz* $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$ ist amorph, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich und erleidet beim Eindampfen eine geringe Zersetzung unter Abscheidung von kohlens. Baryt. Das *Silbersalz* $C_7H_{13}O_3Ag$ krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in dicken, harten, zu Drusen vereinigten Prismen. Es ist lichtbeständig und verträgt Kochen mit Wasser. Ein Bromadditionsproduct der Teracrylsäure konnte in reinem Zustande nicht erhalten werden.

5) *Allylessigsäure* (Siedep. 187 bis 189°) verbindet sich nach A. Messerschmidt (1) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu einer *Bromvaleriansäure* $C_5H_9BrO_2$, welche sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser als besondere Schicht oben abscheidet, die bei — 15° noch flüssig bleibt. Sie leitet sich von der *normalen* Valeriansäure her, in die sie durch Natriumamalgam übergeführt wird. Durch zweistündiges Kochen mit Wasser am Rückflufskühler wird sie in *Valerolacton* $C_5H_{10}O_2 = C_4H_8(CO)O$ und Bromwasserstoff gespalten. Das Lacton ist eine farblose, schwach riechende, bei — 18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt. Beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser giebt es die entsprechenden Salze der *Oxyvaleriansäure*. Das *Baryumsalz* $(C_5H_9O_3)_2Ba$ ist eine amorphe, zerfliefsliche, in Wasser und heifsem Alkohol leicht lösliche Masse. Aehnliche Eigenschaften besitzt das *Calciumsalz* $(C_5H_9O_3)_2Ca$, welches auch bei längerem Kochen der Lactonlösung mit kohlens. Kalk entsteht. Mit verdünnter Salpetersäure behandelt giebt das Valerolacton *Bernsteinsäure*. Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung verbindet sich Allylessigsäure zu *Dibromvaleriansäure*, $C_5H_8Br_2O_2 = CH_2Br$-CHBr-CH_2-CH_2-

(1) Ann. Chem. 208, 92; vgl. JB. f. 1880, 759.

COOH, welche aus Ligroïn in farblosen, bei 57 bis 58° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch Natriumamalgam wird sie in Allylessigsäure zurückgeführt, durch zweistündiges Kochen mit Wasser in *Bromvalerolacton* $C_5H_7BrO_2$, eine schwach gelbliche, bei —15° nicht erstarrende neutrale Flüssigkeit, durch längeres Kochen mit Wasser anscheinend in ein bromfreies Lacton verwandelt. Durch längeres Kochen mit Barytwasser wird das Bromvalerolacton in *dioxyvalerians. Baryum* $(C_5H_9O_4)_2Ba$ übergeführt, welches aus einer wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt wird.

6) L. Wolff (1) erhielt dasselbe, vorstehend beschriebene *Valerolacton* durch Reduction der *Lävulinsäure* $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$ mit Natrium. 1 Thl. derselben wird in 50 Thln. Wasser gelöst und in die gut gekühlte Lösung allmählich 60 Thle. 4 procentiges Natriumamalgam eingetragen, dann mit Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflufskühler gekocht, abgekühlt, mit Natriumcarbonat alkalisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute kommt der berechneten nahe. Das Lacton wurde zur weiteren Identificirung in die entsprechende *Oxyvaleriansäure* und diese in das charakteristische *Silbersalz* übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus siedendem Wasser, in dem es sich leicht löst, in schönen grofsen Krystallen des asymmetrischen Systems. Nach Fock bestehen dieselben aus zwei Hemiprismen (110) und (1$\bar{1}$0), von denen ersteres vorherrscht, und der Endfläche (001). Winkel 111 : 1$\bar{1}$0 = 125°16′, 110 : 001 = 43°7′, 1$\bar{1}$0 : 001 = 39°54′. Nach dieser Bildungsweise kommt dem Valerolacton ohne Zweifel die Formel CH_3-(CHO)-CH_2-CH_2-CO und der Oxyvaleriansäure die einer γ-Oxyvaleriansäure CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-COOH zu. In stets sauer gehaltener Lösung wird die Lävulinsäure durch Natriumamalgam in *Normalvaleriansäure* (2) übergeführt, welche auf diesem Wege am bequemsten zu erhalten sein dürfte.

(1) Ann. Chem. **208**, 104. — (2) Vgl. Kehrer und Tollens, diesen JB. S. 724.

7) R. Fittig (1) kommt bei der Besprechung der vorstehenden und früherer (2) Untersuchungen über die *ungesättigten* fetten wie aromatischen *Säuren* zu dem Schlufs, dafs diejenigen Bromwasserstoffverbindungen ungesättigter Säuren, welche durch Wasser oder Basen in Kohlensäure und *ungesättigte Kohlenwasserstoffe* zerfallen, das Brom in der β-Stellung zum Carboxyl enthalten (R-CHBr-CH_2-COOH), während diejenigen, welche unter denselben Bedingungen *Lactone* liefern, das Halogen in der γ-Stellung enthalten (R-CHBr-CH_2-CH_2-COOH), so dafs auch in den Lactonen und entsprechenden Oxysäuren das Sauerstoff- resp. Hydroxylatom und die Carboxylgruppe an zwei, durch zwei weitere Kohlenstoffatome getrennte Kohlenstoffatome gebunden sind. Eine Ausnahme hiervon macht nur das am längsten bekannte Lacton, das Cumarin, dessen besondere Verhältnisse noch zu erforschen sind.

G. Elisahoff (3) hat die *Leucinsäure* aus Gährungscapronsäure untersucht und von der gewöhnlichen Leucinsäure verschieden gefunden. Sie krystallisirt in weifsen, seideartigen, fettig anzufühlenden Nadeln von radialer und kugeliger Gruppirung; sie schmilzt entgegen den Angaben von Ley (4) bei 60 bis 62°, erstarrt gegen 58°, schmeckt sauer, zersetzt Carbonate energisch und läfst sich mit Wasserdämpfen nicht destilliren. Dargestellt wurden das *Natrium-*, *Kalium-*, *Ammonium-*, *Baryum-*, *Magnesium-*, *Kupfer-*, *Zink-* und *Silber*salz, von denen die beiden ersten amorph, die übrigen, entgegen Ley's Angaben, krystallinisch sind. Das *Baryum-*, *Calcium-*, *Kupfer-* und *Silbersalz* sind wasserfrei, das *Magnesium-* und *Zinksalz* enthalten 2 Mol. Wasser. Der *Aethyläther* $C_5H_{10}(OH)COOC_2H_5$ ist leichter als Wasser, von angenehmem Geruch; durch wässeriges Ammoniak wird er in *Leucinamid* $C_5H_{10}(OH)CONH_2$ übergeführt, welches geruchlose, in Alkohol und heifsem Wasser leicht lösliche schiefe Prismen vom Schmelzp. 140 bis 142° darstellt.

(1) Ann. Chem. **208**, 111. — (2) JB. f. 1879, 657 f. — (3) Chem. Centr. 1881, 23 aus Z. rusk. chim. obsc. **12**, 367. — (4) JB. f. 1877, 669.

C. Bischoff (1) stellte zwei *Acetobuttersäuren* dar durch Spaltung der Methylacetsuccinsäureäther. *β-Acetoïsobuttersäure*, $CH_3 . CO . CH_2 . CH(CH_3)COOH$, ist bereits von Conrad (2) bei der Zersetzung des *β-Methylacetsuccinsäureäthers* mit Barytwasser neben Brenzweinsäure beobachtet worden. Bischoff fand, daſs sie in gröſserer Menge und gleichzeitig mit ihrem Aethyläther bei der Zersetzung des genannten Aethers (dessen Darstellung genau beschrieben wird) durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Die frisch destillirte Säure (Siedep. 247 bis 248°) ist eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich süſslichem Geruch, welche auch in einer Mischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Sie ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind unkrystallisirbar, das Silbersalz zersetzt sich schon im Dunkeln. Der *Aethyläther* ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom Siedep. 206 bis 208°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte sie Oxalsäure und gewöhnliche Brenzweinsäure. *α-Methylacetsuccinsäureäther* wurde nach der Methode von Kreſsner (3) mit der von Conrad und Limpach (4) angegebenen Modification dargestellt und ebenfalls theils mit Barytwasser, theils mit Salzsäure zersetzt, wobei *β-Acetobuttersäure* $CH_3 . CO . CH(CH_3)CH_2COOH$ erhalten wird. Dieselbe siedet bei 242° und ist, frisch destillirt, eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit, welche bei —12° zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt und schon unter 0° wieder flüssig wird. Sie ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird (wie auch die Isosäure) beim Aufbewahren gelblich. Ihre Salze sind fast sämmtlich amorph. Das *Zinksalz* $Zn(C_6H_9O_3)_2$ krystallisirt dagegen aus der langsam verdunstenden alkoholischen Lösung in weiſsen Warzen. Der *Aethyläther* siedet bei 204 bis 206°. Sie wird schwieriger oxydirt als die Isosäure und liefert, wie zu erwarten war, dieselben Oxydationsproducte.

(1) Ann. Chem. **206**, 313. — (2) JB. f. 1877, 692. — (3) JB. f. 1878, 721. — (4) JB. f. 1878, 706.

E. Hjelt (1) erhielt durch Behandlung des *Allylmalonsäuredibromids* (Schmelzp. 120 bis 121⁰) mit Barythydrat neben Brombaryum *dioxyadipins. (dioxypropylmalons.) Baryum* $C_6H_8O_6Ba$, welche durch wiederholtes Fällen mit Alkohol und Lösen in Wasser von einander getrennt wurden. Da eines der Hydroxyle dieser Säure sich in der γ-Stellung befindet, so wurde die *Lactonbildung* versucht (2). In der That gab die aus dem Silbersalze erhaltene Säurelösung direct mit Baryumcarbonat neutralisirt das obige Baryumsalz, nach dem Eindampfen zum Syrup dagegen ein annähernd zur Formel $(C_6H_6O_5)_2Ba$ stimmendes Salz, welches beim Kochen mit Barythydrat in das der zweibasischen Säure zurückgeht. Derselbe (3) untersuchte ferner das Verhalten des Broms zu *Diallylmalonsäure*. Dieselbe nimmt sowohl in eisessigsaurer wie in wässeriger Lösung 2 Mol. Brom vollständig auf. Die alsbald abgeschiedenen Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt weifse seideglänzende, bei 130⁰ erweichende Blättchen darstellen, besitzen aber die Formel $C_9H_{10}O_4Br_2$ und reagiren vollkommen neutral. Man mufs daher annehmen, dafs das ursprünglich gebildete Tetrabromid, analog dem Verhalten der Bromcapronsäure, unter Abspaltung von 2 HBr in ein *Lacton* übergegangen ist. In der That enthielten die Mutterlaugen viel Bromwasserstoff und das Lacton erforderte beim Kochen mit Natriumhydroxyd 4 Mol. desselben zur Neutralisation. Dem entsprechend wurde durch Einwirkung von *Bromwasserstoff* auf Diallylmalonsäure ein krystallisirter neutraler *bromfreier* Körper erhalten, der bei 108⁰ schmolz.

W. Markownikoff und A. Krestownikoff (4) haben die *Homoïtaconsäure* (*Tetrylendicarbonsäure*) (5) genauer beschrieben. Sie bildet sich durch die besprochene Reaction nur in kleiner Menge (aus 2 kg Chlorpropionsäureäther wurden nur etwa 30 g reiner Säure erhalten); dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorpropionsäure-

(1) Ber. 1881, 144. — (2) Vgl. Fittig, dieser JB. S. 743. — (3) Ber. 1881, 627. — (4) Ann. Chem. 208, 333; Bull. soc. chim. [2] 35, 558. — (5) JB. 1879, 662; f. 1880, 817.

äthyläther sowie auf Chlorpropionsäuremethyläther (1). Die freie Säure, deren wichtigste Eigenschaften schon beschrieben sind, krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Prismen und ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die meisten Salze krystallisiren schwer. Das *Natriumsalz* bleibt syrupförmig, das *Calciumsalz* und *Zinksalz* trocknen zu einer glasigen Masse ein, das *Magnesiumsalz* zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Alle drei sind leicht löslich. Das *Bleisalz*, $C_6H_6O_4Pb + {}^1/_2 H_2O$ hinterbleibt beim Verdunsten in Krystallkrusten, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen und sich in Wasser nur bei längerem Kochen lösen. Das *Silbersalz*, $C_6H_6O_4Ag_2$, wird aus dem Ammonsalze als amorpher unlöslicher Niederschlag erhalten, der sich bei 100° nicht verändert. Der *Aethyläther*, $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$, das unmittelbare Reactionsproduct, ist eine ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Siedepunkt 230°. Der *Methyläther*, aus dem Chlorpropionsäuremethyläther durch Natriummethylat erhalten, siedet bei 220°. Die Säure verbindet sich weder mit Halogenwasserstoffsäuren, noch mit Brom, noch mit nascirendem Wasserstoff. M. und K. meinen daher, daſs sie einen ringförmigen Kern enthalte und nennen sie demgemäſs Tetrylendicarbonsäure, $\begin{array}{c} CH_2\text{-}CH\text{-}CO_2H \\ | \quad\;\; | \\ CO_2H\text{-}CH\text{-}CH_2 \end{array}$. Uebrigens liegt der Schmelzpunkt der Säure (170 bis 171°) dem der Methylbernsteinsäure (2) (165 bis 167°) sehr nahe. Aus *Brombuttersäureäther* scheint durch Natriumäthylat eine homologe Säure $C_8H_{12}O_4$ zu entstehen, deren Aethyläther bei 250 bis 253° siedet.

B. Sorokin (3) hatte durch Oxydation des *Diallylmethylcarbinols* mit chroms. Kali und Schwefelsäure fast nur Kohlensäure und Essigsäure erhalten. Wie Er (4) nun mittheilt, entsteht durch Oxydation desselben Alkohols mit übermangans. Kali ein Gemisch nichtflüchtiger Säuren, welche mittelst der

(1) Der bei der letzteren Reaction gleichzeitig entstehende *Methylmilchsäuremethyläther* siedet bei 135 bis 138°. — (2) Hardtmuth, JB. f. 1878, 726. — (3) Ann. Chem. **185**, 182. — (4) J. pr. Chem. [2] **23**, 276.

Bleisalze getrennt werden. Das unlösliche Bleisalz enthält Oxalsäure und eine zweite, nicht näher bestimmte Säure, das lösliche Bleisalz ist das der *β-Methyloxyglutarsäure*, $C_6H_{10}O_5$ = $(CH_3)C(OH)(CH_2 . COOH)_2$. Die freie Säure ist ein unkrystallisirbarer Syrup. Sie zersetzt Carbonate schon in der Kälte. Das *Kalium-*, *Calcium-*, *Baryum-*, *Zink-* und *Bleisalz* sind Syrupe, die zu einer amorphen Masse erstarren. Das *Silbersalz*, $C_6H_8O_5Ag_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit Wasser gröfstentheils zersetzt und am Lichte rasch schwärzt. Das vermittelst Kupfercarbonat dargestellte *Kupfersalz* scheidet bei langsamem Verdunsten seiner Lösung Schwefelsäure in kleinen Tafeln aus, welche annähernd der Formel $2 C_6H_8O_5Cu + CuH_2O_2 + 5 H_2O$ entsprechen. Die β-Methyloxyglutarsäure ist isomer mit der Adipomalsäure, der Paradipimalsäure und der Aethylidenhydratbernsteinsäure von Gantter (1).

H. Kiliani (2) fand das *Calciumsalz* der *Lactonsäure* aus Lactose (3) der Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca + 7 H_2O$, bei 100° der Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca + 3 H_2O$ entsprechend. Die Krystalle desselben sind nach K. Haushofer klinorhombisch. a : b : c = 1,7663 : 1 : 2,0033; $β = 76°35'$. Dünn tafelförmige, gewöhnlich zu Rosetten angehäufte Krystalle der Combination $c = 0P$, $p = \infty P$, $o = P$, $d = \bar{P}\infty$, $n = {}^3/_2\bar{P}\infty$. Winkel $c : o = 63°16'$, $o : o = 78°0'$, $c : p = 96°42'$. Die Ebene der optischen Axen ist rechtwinkelig zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie nahezu senkrecht auf c.

Derselbe (4) theilt entgegen einer Bemerkung von A. Michael (5) mit, dafs nach Seinen Versuchen die durch Oxydation der Dextrose und Lävulose entstehenden Säuren mit 6 At. Kohlenstoff, nämlich *Gluconsäure*, *Zuckersäure*, *Lactonsäure* und *Schleimsäure* die Fehling'sche Kupferlösung auch beim Kochen *nicht* reduciren. Er knüpft hieran Betrachtungen über die Constitution der beiden Glycosen.

(1) Städel's JB. 7, 204. — (2) Ber. 1881, 651; Zeitschr. Kryst. 6, 139. — (3) JB. f. 1880, 1020. — (4) Ber. 1881, 2529. — (5) Daselbst, 2101.

A. Bischoff und M. Guthzeit (1) erhielten die freie *Propenyltricarbonsäure* (oder *β-Methyläthenyltricarbonsäure*), $CH(CH_3)(COOH)\text{-}CH(COOH)_2$, durch Behandlung ihres Aethylesters (2) mit höchst concentrirter wässeriger Kalilauge. Sie ist eine weifse, glänzend krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse. Sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen bei 142°, während gleichzeitig Kohlenentwicklung beginnt; nach Beendigung derselben besteht der Rückstand aus gewöhnlicher *Brenzweinsäure*, $CH(CH_3)(COOH)\text{-}CH_2(COOH)$. Chlor ist ohne Wirkung auf den Propenyltricarbonsäureester. Dagegen wirkt Brom auf die freie Propenyltricarbonsäure unter Bildung zweier Säuren. Die eine ist eine *Monobrombrenzweinsäure*, $C_5H_7BrO_4$, welche von den bekannten Säuren dieser Formel verschieden ist; sie krystallisirt aus Wasser in harten, glänzend weifsen Prismen, welche bei 203 bis 204° unter gleichzeitiger Gasentwicklung und Bräunung schmelzen. Ihr *Baryumsalz* und *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich; letzteres wird durch Kochen zersetzt unter Abscheidung von Bromsilber. Die zweite Säure ist in der Mutterlauge der Brombrenzweinsäure enthalten. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln, $C_4H_5BrO_2$, vom Schmelzpunkt 107 bis 109°, die schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimiren. In kaltem Wasser ist sie schwer, in Aether leicht löslich. Das Baryumsalz ist löslich. Mit Natriumamalgam scheint sie Buttersäure zu bilden. Alle diese Eigenschaften deuten auf die α-Bromcrotonsäure von Michael und Norton (3) hin.

E. Grimaux und P. Adam (4) beschreiben Ihre (5) *Synthese* der *Citronensäure* ausführlicher. Es ist daraus nur der Schmelzpunkt der *Dichloracetonsäure* nachzutragen, welcher bei 91 bis 92° liegt.

Ch. Cloëz (6) beschrieb eigenthümliche prismatische Krystalle der *Citronensäure*, welche sich aus einer wässerigen, mit

(1) Ber. 1881, 614. — (2) JB. f. 1880, 752. — (3) JB. f. 1880, 791. — (4) Ann. chim. phys. [5] **23**, 356. — (5) JB. f. 1880, 817. — (6) Bull. soc. chim. [2] **36**, 648.

Chlor behandelten Lösung gebildet hatten und sich durch eine starke Streckung in der Richtung der b-Axe (1) von den gewöhnlichen unterschieden. Der Wassergehalt derselben war der gewöhnliche.

L. Lichtenstein (2) hat die von Röttnitz (3) durch trockene Destillation des *schleims. Anilins* und *Toluidins* erhaltenen, später von Altmann (4) aus den entsprechenden Salzen der Zuckersäure erhaltenen Verbindungen genauer untersucht. Durch Behandlung mit Steinkohlenbenzin gelang Ihm die Trennung des aus dem schleims. Anilin entstehenden Phenylpyrrols, $C_{10}H_9N$ von der Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$, deren Formel Er bestätigt, und ebenso die Trennung der analogen Destillationsproducte des schleims. p-Toluidins : *Benzylpyrrol*, $C_{11}H_{11}N = C_4H_4N . C_7H_7$, und *Dibenzylpyrrol*, $C_{18}H_{18}N_2 = C_4H_4(NC_7H_7)_2$, von denen das letztere in weitaus gröſserer Menge entsteht. Hin und wieder tritt auch ein Körper der Formel $C_{18}H_{22}N_2O_2$ auf. Alle diese Verbindungen werden durch rauchende Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, mit Chromsäuregemisch konnten bisher keine abgeschlossenen Resultate erhalten werden; vielleicht entsteht aus $C_{18}H_{18}N_2$ der Körper $C_{18}H_{19}NO$. Acetylchlorid wirkt auf $C_{18}H_{18}N_2$ verharzend, mit $C_{11}H_{11}N$ im geschlossenen Rohr auf 50° erhitzt liefert es beim Kochen des Productes mit Wasser eine strohgelbe Lösung, aus welcher sich ebensolche Blättchen von *Tetraacetylbenzylpyrrol*, $C_4(C_2H_3O)_4NC_7H_7$, abscheiden. Ferner liefert Benzylpyrrol mit Quecksilberchlorid eine Verbindung $(C_4H_4NC_7H_7)_2HgCl_2$, während Dibenzylpyrrol sich nicht damit verbindet. Umgekehrt ist Brom ohne Einwirkung auf Benzylpyrrol, liefert aber mit Dibenzylpyrrol ein Substitutionsproduct $C_{18}H_8Br_{10}N_2$, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren trikline Prismen darstellt, neben einer krystallinischen Verbindung $C_{18}H_{24}N_2$, 2 HBr, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Das Bromderivat $C_{18}H_8Br_{10}N_2$ hält

(1) Bei der in Rammelsberg's Handbuch der kryst. Chem. S. 327 angenommenen Stellung. — (2) Ber. 1881, 933. — (3) In der JB. f. 1872, 527 angeführten Abhandlung. — (4) Inauguraldissertation, Neiſse 1874.

das Brom verhältnifsmäfsig fest gebunden. Ammoniak ist darauf selbst bei 150 bis 180° ohne Einwirkung; dagegen wird durch Kochen der ätherischen Lösung mit Jodäthyl und Natrium eine in schönen triklinen Krystallen krystallisirende Verbindung $C_{18}H_8Br_8(C_2H_5)_2N_2$, ebenso durch Aethylenbromid eine Verbindung $C_{18}H_8Br_8(C_2H_4)N_2$ erhalten. Durch Einwirkung von saurem Ammoniumsulfit auf das Bromproduct scheint eine Verbindung $C_{18}H_8Br_6N_2S_2O_2$ zu entstehen.

Einer weiteren Mittheilung (1) zufolge wird die Verbindung $C_4H_4NC_7H_7$ *Toluylpyrrol*, die nach der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zusammengesetzte *Tetroldianil* und $C_{18}H_{18}N_2$ *Tetrolditolil* benannt. — Destillirt man *schleims. Kalium* mit *Diphenylamin* (anfangs im Paraffinbade bei 250°, später über freiem Feuer), so erhält man ein Product, das nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser annähernde analytische Zahlen für die Formel $C_{28}H_{26}N_2$ gab. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ist es löslich.

O. Hecht (2) hat die *Isoheptylsäure aus β-Hexyljodid* (3) ausführlich beschrieben. Sie ist eine wasserhelle, schwach ranzig riechende Flüssigkeit, welche bei —25° zähflüssig wird und unter 745,8 mm Druck bei 211,5° constant siedet. Das spec. Gewicht ist bei 0° 0,9305, bei 21° 0,9138, bei 100° 0,8496, stets bezogen auf Wasser von 0°. Sie ist optisch inactiv. Mit Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl ist sie in allen Verhältnissen mischbar, wenig löslich in Wasser (in 278 Thln. bei 4°). Eine 10procentige Lösung des Natronsalzes zeigt folgende *Reactionen*: $BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CaSO_4$ und $MgSO_4$ geben keinen Niederschlag, $CaCl_2$ giebt nur beim Erwärmen einen (starken) Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. $AlCl_3$: auch in sehr verdünnter Lösung flockiger Niederschlag. $ZnCl_2$: in nicht zu verdünnter Lösung flockiger Niederschlag, der beim Kochen

(1) Ber. 1881, 2093. — (2) Ann. Chem. **209**, 309. — (3) JB. f. 1878, 728.

unter Abscheidung freier Säure zersetzt wird, in überschüssigem Chlorzink beim Erwärmen löslich. $Cd(NO_3)_2$: weifser Niederschlag. $MnCl_2$: nur in mäfsig concentrirter Lösung weifser, käsiger, beim Erwärmen sich lösender Niederschlag. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$: kein Niederschlag, beim Erwärmen oder Stehen braune Fällung. Fe_2Cl_6 : brauner Niederschlag. Chromoxydsalz : grün Fällung. $Co(NO_3)_2$: in concentrirter Lösung hyacinthrother Niederschlag, in mehr Wasser löslich. $Ni(NO_3)_2$: grünlichweifse, in viel Wasser lösliche Fällung. $CuSO_4$: auch in sehr verdünnter Lösung grünlichblauer Niederschlag. $Pb\bar{A}$: nur in mäfsig concentrirter Lösung Niederschlag. $HgCl_2$ desgleichen. $Hg_2(NO_3)_2$ und $AgNO_3$: selbst in sehr verdünnter Lösung weifse Fällung. Die Isoheptylsäure ist eine schwache Säure, welche die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden auch in der Wärme nur sehr langsam zersetzt. *Kaliumsalz*, $C_7H_{13}O_2K$. Seifenartige hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse von alkalischer Reaction; ein einzelner Tropfen zeigt beim Verdampfen im Exsiccator undeutliche mikroskopische Kryställchen. *Natriumsalz*, $C_7H_{13}O_2Na$; etwas weniger hygroskopisch als das Kaliumsalz, sonst diesem gleichend. *Lithiumsalz*, $C_7H_{13}O_2Li$; weifse, krystallinische, luftbeständige Masse, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. *Ammoniumsalz* : weifse Krystallmasse, die sich bei längerem Stehen unter Entweichen von Ammoniak zersetzt. Die sichere Ermittelung des Wassergehaltes der *Erdalkalisalze* ist sehr schwierig, weil dieselben hygroskopisch sind, über Schwefelsäure schon Wasser und bei 100° Säure verlieren. Das krystallinische *Baryumsalz* hat, mehrmals zwischen Papier geprefst und nach jedem Pressen pulverisirt die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$. Es rotirt auf Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 30 Thle. trockenes Salz. Das *Strontiumsalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 2 H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung oder bei langsamem Verdunsten in Büscheln sehr langer dünner Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 2 bis 3° 19,18 Thle. trockenes Salz. Das *Calciumsalz* krystallisirt bei niederer Temperatur mit $1^1/_2 H_2O$ in harten glänzenden Aggregaten schiefrhombischer

Mikroprismen, die im trockenen Vacuum zu einem wasserfreien Pulver zerfallen, bei 60 bis 70° wasserfrei. Es ist in der Kälte löslicher als in der Wärme; aus 10 Bestimmungen zwischen 6,7° und 97,5° (hierbei lösen 100 Thl. Wasser resp. 13,86 und 6,16 Thle. wasserfreies Salz) läfst sich eine Löslichkeitscurve construiren, welche zeigt, dafs die Löslichkeit mit steigender Temperatur stetig sinkt. Das *Silbersalz*, $C_7H_{13}O_2Ag$, wird durch Fällung als lichtbeständiger Niederschlag erhalten, der sich in kaltem Wasser langsam löst (100 Thle. Wasser lösen bei 4° 0,2304 Thle.); ein Tropfen der Lösung hinterläfst beim Verdunsten lange sternförmige Nadeln. Die *Ester der Isoheptylsäure* wurden durch Behandlung derselben mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Sie sind sämmtlich bei —20° noch flüssig, besitzen mehr oder weniger starken Geruch und im Uebrigen nachstehende Eigenschaften:

	Siedepunkt	Spec. Gew. bei 15° (Wasser von 15° = 1)
Isoheptylsäuremethylester	156 bis 157°	0,8790
Isoheptylsäureäthylester	172 bis 173°	0,8685
Isoheptylsäurepropylester	191 bis 192°	0,8635
Isoheptylsäureisopropylester	gegen 177°	0,859 (bei 19°).

Nach C. Böttinger (1) spaltet sich *Uvitoninsäure* bei 274°, ohne zu schmelzen und Picolin zu entwickeln, namentlich in Kohlensäure und *Picolincarbonsäure*, welche sich an den kalten Stellen des Apparates als glänzende krystallinische Masse ansetzt. Die Picolincarbonsäure löst sich leicht in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, wenig in Alkohol, fast nicht in Aether. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in schief prismatischen, schief abgeschnittenen Krystallen. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen vor der Schmelzung ohne Rückstand; sie schmilzt noch nicht bei 287°, aber beim Durchziehen der Capillare durch eine Flamme. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt keine Fällung mit Baryum-, Zink- und Bleiacetat, Chlorcalcium und Cadmiumsulfat, einen weifsen, licht-

(1) Ber. 1881, 67.

beständigen Niederschlag mit Silbernitrat, einen dunkelblauen krystallinischen mit Kupferacetat. Das *Kupfersalz* $(C_7H_6NO_2)_2Cu$ enthält Krystallwasser, welches bei 160° entweicht; das wasserfreie Salz ist mifsfarbig grünlichblau. Mit Säuren vereinigt sich die Picolincarbonsäure zu wohlcharakterisirten Salzen. *Salzs. Picolincarbonsäure*, $C_7H_7NO_2 . HCl$, krystallisirt in langgestreckten, gestreiften, diamantglänzenden Säulen. Bei der Oxydation mit (2 Thln.) Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert die Picolincarbonsäure eine von den bisher bekannten verschiedene *Pyridindicarbonsäure*, welche sich aus dem mit Schwefelsäure neutralisirten und stark eingeengten Filtrat vom Mangansuperoxyd als flockig-körnige Masse abscheidet. Sie ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, in Alkohol wenig, in Aether kaum. Aus Wasser krystallisirt sie in rundlichen Warzen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol röthlichgelb gefärbt; sie bleibt beim Kochen mit Kupferacetat klar. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen, in viel kochendem Wasser löslichen, mit Chlorcalcium einen darin fast unlöslichen Niederschlag, mit Kupferacetat nach starker Concentration einen blauen krystallinischen Niederschlag. Das *Bleisalz* ist ein weifser krystallinischer, in siedendem Bleiessig unlöslicher Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_7H_3Ag_2NO_4 + 2 H_2O$ (laut Silberbestimmung), ist ein amorpher flockiger Niederschlag, der sich im Wasserbade in ein feines, ziemlich lichtbeständiges Pulver verwandelt. Die Pyridindicarbonsäure schmilzt unter Bräunung und stürmischer Gasentwicklung bei 234 bis 235,5°. Oberhalb 200° schon zersetzt sie sich unter Bildung eines Sublimats, welches in seinen Eigenschaften mit *γ-Pyridincarbonsäure* übereinstimmt. — Die durch Oxydation der Uvitoninsäure entstehende *Pyridintricarbonsäure* (1) ist *nicht* identisch mit der Säure von Hoogewerff und van Dorp (2). Sie krystallisirt aus Wasser meist in radial gestellten, sehr langen flachen Krystallnadeln, aus schwefelsäurehaltigem Wasser meist in isolirten langge-

(1) JB. f. 1880, 821. — (2) Daselbst, 958 (Tricarbopyridinsäure).

streckten Tafeln. Stets bindet sie $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Auch in den Salzen zeigen sich Differenzen. — Das durch Destillation des uvitonins. Calciums gewonnene *Picolin* destillirte zwischen 132 und 137°.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (1) haben die durch Oxydation von *Lepidin* erhaltene *Methylpyridindicarbonsäure* (2), welche Sie jetzt *Methylchinolinsäure* nennen, genauer beschrieben. Sie krystallisirt in Tafeln, zuweilen auch in Prismen; sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sehr schwer in Benzol, Alkohol und Aether. Eisenvitriol färbt die wässerige Lösung gelb, Baryum- und Bleiacetat erzeugen darin weifse flockige Niederschläge, Kupferacetat einen hellblauen, Silbernitrat einen gallertartigen Niederschlag des *neutralen Silbersalzes* $C_8H_5NO_4Ag_2 + H_2O$, welcher in der Flüssigkeit bald krystallinisch wird. Das Krystallwasser entweicht bei 120 bis 125°. Aus der zur Hälfte mit Kali neutralisirten Lösung krystallisirt neben Schwefelsäure das *saure Kaliumsalz* $C_8H_6NO_4K + 3H_2O$ in salpeterähnlichen Formen (vom Krystallwasser entweichen 2 Mol. bei 115 bis 120°, das dritte bei 170°); aus der Mutterlauge wird durch Alkohol und Aether ein Salz mit 2 Mol. Wasser in Nadeln gefällt, welches bei 115 bis 120° wasserfrei wird. Methylchinolinsäure zersetzt sich im Capillarrohr bei 180 bis 185° unter Aufschäumen und Bräunung. Zur Darstellung der hierbei entstehenden *Methylpyridinmonocarbonsäure* wird Methylchinolinsäure einige Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, der dunkle Rückstand mit heifsem Wasser ausgezogen, der Auszug stark concentrirt und mit Alkohol versetzt. Die Methylpyridincarbonsäure krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 210°, löst sich leicht in heifsem, etwas weniger in kaltem Wasser, leicht auch in warmem Alkohol. Die wässerige Lösung scheidet mit Silbernitrat versetzt kleine Krystalle aus und giebt mit Kupferacetat einen krystallinischen Niederschlag. Durch Kaliumpermanganat wird sie in kochender alkalischer Lösung zu *Cinchomeronsäure* oxydirt (Schmelzpunkt 250°).

(1) Ber. 1881, 645. — (2) JB. f. 1880, 950.

— Die Schlußfolgerungen von Skraup (1) bezüglich der Stellung der Pyridincarbonsäuren werden bestritten.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (2) fanden, daſs die Spaltung der mehrbasischen *Pyridincarbonsäuren* in Säuren von niederer Basicität und Kohlensäure in vielen Fällen durch Kochen mit Eisessig erfolgt. So giebt Tricarbopyridinsäure : Cinchomeronsäure, Chinolinsäure : Nicotinsäure, Methylchinolinsäure : Methylpyridincarbonsäure (3). Dagegen bleibt Cinchomeronsäure unverändert.

H. Ost (4) hat Seine (5) Untersuchung über *Mekonsäure* fortgesetzt. Darnach ist dieselbe eine zweibasische Oxysäure $C_7H_4O_7$ = $C_5HO_2(OH)(CO_2H)_2$. Wird ihre alkoholische Lösung anhaltend mit Salzsäuregas behandelt, so entsteht nach Versuchen von Mennel reiner *Diäthyläther* $C_5HO_2(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, dessen *Silbersalz* $C_5HO_2(OAg)(CO_2C_2H_5)_2$ mit überschüssigem Jodäthyl gekocht den *Triäthyläther* $C_5HO_2(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ liefert. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 61° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Suspendirt man sehr fein gepulverte Komensäure in Wasser, trägt langsam unter Kühlung 1 Mol. Brom ein und kocht die Lösung, welche Bromkomensäure und Bromwasserstoff enthält, eine Stunde lang, so wird beim Verdampfen *Oxykomensäure* erhalten (6). Behandelt man diese mit 2 Mol. Brom und Wasser, so entsteht Kohlensäure und eine Verbindung $C_5H_3BrO_5 + H_2O$ (= $C_4H_2BrO_3 . COOH$?) nach der Gleichung $C_6H_4O_6 + 2Br_2 + H_2O = C_5H_3BrO_5 + CO_2 + 3HBr$. Eine um CO_2 ärmere Verbindung $C_4H_3BrO_3 + H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von 2 bis 3 Mol. Brom auf Pyromekonsäure, wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von *Brompyromekonsäure* $C_5H_3BrO_3$ und *Oxypyromekonsäure* $C_5H_4O_4$ (?), welche analog obiger Gleichung zersetzt wird. Die Verbindung

(1) JB. f. 1880, 1894. — (2) Ber. 1881, 974. — (3) Vgl. S. 754. — (4) J. pr. Chem. [2] 22, 439. — (5) JB. f. 1879, 646. — (6) Vgl. Reibstein, dieser JB. S. 725.

$C_3H_3BrO_5$ krystallisirt in rhomboïdischen Täfelchen und zersetzt sich schon bei 120°; die Säure $C_4H_3BrO_3$ bildet compacte Prismen, welche bei 109° unzersetzt schmelzen und dabei sublimiren. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und lösen sich auch in Aether; beide geben mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung. — *Pyromekazonsäure* entsteht bei der Reduction der Nitropyromekonsäure neben der isomeren Amidopyromekonsäure in kleinerer Menge und wird aus der Oxypyromekazonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff leicht gewonnen. Sie bildet schöne rhombische Tafeln (nach früherer Angabe rechtwinkelige Blättchen). Aus ihr wurde eine *Diacetylpyromekazonsäure* $C_5H_3(C_2H_3O)_2NO_3$ und eine *Monobrompyromekazonsäure* erhalten, deren salzs. Salz aus concentrirter Salzsäure in langen Nadeln anschiefst und durch Wasser zersetzt wird. Wird fein gepulverte Pyromekazonsäure unter absolutem Aether mit 1 Thl. Salpetersäurehydrat behandelt, so geht sie unter Verlust von 2 At. Wasserstoff in *Pyromekazon* $C_5H_3NO_3$ über. Dasselbe löst sich nicht in Aether, leicht in Wasser, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist an sich geruchlos, färbt die Epidermis intensiv violett und verbreitet dabei einen entfernt an Jod erinnernden Geruch. Es krystallisirt aus absolutem Aethyl- oder Methylalkohol in farblosen Nädelchen, welche 1 Mol. des Alkohols enthalten. Durch schweflige Säure wird das Pyromekazon zu Pyromekazonsäure reducirt. Wird Pyromekazonsäure statt in Aether in Eisessig suspendirt mit Salpetersäurehydrat behandelt, so entsteht zuerst Pyromekazon; mit mehr Salpetersäure geht dasselbe in Lösung und später krystallisirt *Nitropyromekazon* $C_5H_2(NO_2)NO_3 + H_2O$ in derben gelblichen Prismen aus. Dieselben lösen sich leicht in kaltem Wasser; die Lösung entwickelt alsbald, beim Erwärmen auf 30 bis 40° sofort Kohlensäure und scheidet gelbe Blättchen von *Nitropyromekazonsäure* $C_5H_4(NO_2)NO_3$ aus. Glatt und ohne Gasentwickelung findet diese Reduction durch schweflige Säure statt. Die neue Säure krystallisirt aus viel Wasser in goldgelben Blättchen und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Sie ist einbasisch.

A. Rafalski (1) erwärmt zur Darstellung von *Dipropyloxalsäure* (2) berechnete Mengen von Propyljodid und Oxalsäureäther mit überschüssigem granulirtem Zink mehrere Tage auf dem Wasserbade, bis der Kolbeninhalt wachsähnlich erstarrt, fügt dann salzsäurehaltiges Wasser zu und destillirt mit Wasserdämpfen ab. Der aus dem (mit Glaubersalz gesättigten) Destillat mit Aether ausgezogene *Dipropyloxalsäureäther* $C_3H_7)_2C(OH)COOC_2H_5$ ist eine dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Siedepunkt 208 bis 210° (corr.). Durch alkoholische Kalilösung wird er leicht verseift; die durch Schwefelsäure abgeschiedene *Dipropyloxalsäure* bildet feine Nadeln oder lange prismatische Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser leichter als Diisopropyloxalsäure. Sie schmilzt bei 80 bis 81° und sublimirt schon bei 50°. Von Salzen wurden das des *Silbers, Baryums* und *Zinks* dargestellt.

A. Schirokoff (3) hat die durch Oxydation des *Allyldipropylcarbinols* mit Kaliumpermanganat erhaltene *β-Dipropyläthylenmilchsäure* (4) genauer beschrieben. Die Säure, neben welcher sich Kohlensäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Oel (Butyron?) bilden, ist nicht krystallisirbar, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die *Alkalisalze* sind in Wasser sehr leicht lösliche unkrystallisirbare Syrupe. Das *Baryumsalz* $(C_9H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$ bildet Krusten, das *Calciumsalz* $(C_9H_{17}O_3)_2Ca + H_2O$ glänzende Krusten, ebenso das in Wasser und Alkohol leicht lösliche *Magnesiumsalz*. Das *Kobaltsalz* ist ein schwer löslicher voluminöser Niederschlag, das *Zink-* und *Cadmiumsalz* scheiden sich als Kruste ab, das *Bleisalz* ist schwer löslich und pflasterartig, das *Kupfersalz* scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in grünen Tropfen aus. Das *Mangan-* und *Wismuthsalz* sind ebenfalls amorph. — Die auf analoge Art erhaltene *β-Diäthyläthylenmilchsäure* schmilzt nicht, wie früher (4) angegeben, bei 71 bis 73°, sondern bei 38 bis 39°.

(1) Ber. 1881, 2068 (Ausz. aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1881, 1, 237); Chem. Centr. 1881, 616 (Ausz. aus Z. rusk. chim. obsc. 13, 237). — (2) JB. f. 1877, 726. — (3) J. pr. Chem. [2] 23, 196. — (4) JB. f. 1879, 667.

Sie ist ebenfalls in Alkohol und Aether leichter löslich als in Wasser. Das *Kaliumsalz* scheidet sich aus der syrupdicken Lösung bei langem Stehen in feinen federigen Krystallen aus. Das *Natriumsalz* krystallisirt nicht. Das *Lithiumsalz* $C_7H_{13}O_3Li + H_2O$ bildet glänzende, leicht lösliche Blättchen, das *Baryumsalz* $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$, langsam eingedampft, glänzende Krusten, welche aus kugelförmigen Aggregaten mikroskopischer Nadeln bestehen. Das *Calciumsalz* $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + H_2O$ und *Magnesiumsalz* scheiden sich in glänzenden Krusten ab, ebenso das *Zinksalz*. Das *Cadmiumsalz* ist eine wachsweiche zerfliefsliche Masse. Das *Bleisalz* $(C_7H_{13}O_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt in grofsen glänzenden sechsseitigen Krystallen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Das *Kupfersalz* $(C_7H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$ krystallisirt bei langsamem Verdunsten in sechskantigen Prismen mit basischem Pinakoïd, während es sich bei schnellem Eindampfen als ölartige Masse ausscheidet. Das *Mangan-*, *Kobalt-* und *Wismuthsalz* sind amorph. Das *Silbersalz* krystallisirt bei langsamem Verdunsten in halbkugelförmigen Aggregaten feiner Nadeln. — Bei der Oxydation des *Diallylcarbinols* mit übermangans. Kali wurde, aufser einer sehr geringen Menge Ameisensäure, Oxalsäure und eine syrupöse, noch nicht näher ermittelte Säure erhalten.

M. Ballo (1) versuchte die mit der Camphersäure gleich zusammengesetzte *Isobutylallylmalonsäure* durch gleichzeitige Einwirkung von Isobutyljodid und Allyljodid auf Dinatriummalonsäureäther darzustellen, erhielt jedoch eine um 2 At. Wasserstoff ärmere Säure. Der *Dinatriummalonsäureäther* scheidet sich auf Zusatz einer etwa 10 procentigen, 2 At. Na enthaltenden Lösung von Natriumäthylat zu dem in absolutem Alkohol gelösten Aether sofort als Gallerte aus. Diese Gallerte wurde, mit viel absolutem Alkohol vermischt, mit den beiden Jodüren zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade bis zur Vollendung der Reaction gekocht und der entstandene Ester $C_{14}H_{22}O_4$ mittelst Aether isolirt. Er siedete bei 247 bis 250°. Durch

(1) Ber. 1881, 335.

Verseifung desselben mit alkoholischem Kali wurde die Säure $C_{10}H_{14}O_4$ als theilweise krystallinisch erstarrender Syrup erhalten. Die durch Pressen und öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Krystalle schmelzen bei 129° und zersetzen sich etwas darüber erhitzt. Sie lösen sich leicht in heifsem Wasser (weniger in kaltem), Alkohol und Aether. Ein anderer Versuch zur Synthese der Camphersäure oder vielmehr einer Säure

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}C(CH_3)COOH \\ | \quad\;\; | \\ CH_2\text{-}C(C_3H_7)COOH \end{array}$$

bestand in der gleichzeitigen Einwirkung von je 1 Mol. Aethylenbromid, Methyljodid und Propyljodid bei 100 bis 118° auf die Verbindung, welche durch Vermischen von Bernsteinsäureäther mit Natriumäthylat (4 At. Na enthaltend) und Eintrocknen an der Luft erhalten wird (1). Nach dem Verseifen des Productes wurden Spuren einer bei 176° schmelzenden Säure isolirt (Camphersäure schmilzt bei 175 bis 178°).

L. T. Thorne (2) hat die Zersetzungsproducte des *β-Aethylacetbernsteinsäureäthers* $C_2H_5.O.CO.CH(COCH_3).CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$ durch Alkalien untersucht. Der nach dem Verfahren von Clowes (3) dargestellte Aether siedet bei 263° und hat bei 16° das spec. Gewicht 1,064 gegen Wasser von 17,5°. Durch alkoholisches Kali erleidet er die bekannte Spaltung der acetylirten Aether, d. h. durch verdünnte Lösung wesentlich die Ketonspaltung, durch concentrirte vorherrschend die Säurespaltung. Die auf letzterem Wege neben Essigsäure entstehende *Aethylbernsteinsäure* $C_2H_3(C_2H_5)(COOH)_2$ ist schwierig von der gleichzeitig gebildeten Ketonsäure zu trennen; sie erwies sich als identisch mit der von Huggenberg (4) aus dem α-Aethylacetbernsteinsäureäther erhaltenen. Die in verdünnter Lösung erhaltene *α-Aethyl-β-acetopropionsäure* $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5)COOH$ ist eine farblose, an der Luft sich schnell bräunende Flüssigkeit, welche bei — 15° nicht erstarrt. Sie siedet bei 250

(1) *Dinatriumbernsteinsäureäther* entsteht auf analoge Weise und eben so rasch wie Dinatriummalonsäureäther. Er ist in absolutem Alkohol fast unlöslich und gallertartig (vgl. Herrmann, JB. f. 1875, 536). — (2) Chem. Soc. J. 39, 336. — (3) JB. f. 1875, 517. — (4) JB. f. 1878, 725.

bis 252°, jedoch zerfällt bei jeder Destillation ein kleiner Theil in Wasser und eine flüssige Verbindung $C_7H_{10}O_2$ (s. unten). Ihre Salze sind sämmtlich leicht löslich und gummiartig, das Silbersalz zersetzt sich auch im Dunkeln schnell. Beständig ist der bei 224 bis 226° siedende *Aethyläther*. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Säure zu obiger Aethylbernsteinsäure oxydirt. Die Verbindung $C_7H_{10}O_2$ siedet bei 219°, hat bei 20° das spec. Gewicht 1,0224 (gegen Wasser von 20°), den Brechungsindex für D 1,4554 und Dispersion 0,0071 zwischen D und F. Sie wird durch Erhitzen mit Wasser nicht verändert, durch Kochen mit 1 Mol. Natriumhydroxyd glatt in eine noch nicht näher untersuchte Säure übergeführt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Aether, mäfsig in Alkohol. Das *Zinksalz* $C_5H_6O_4Zn + H_2O$ krystallisirt aus heifser Lösung in monoklinen Prismen, es löst sich in 147 Thln. Wasser von 24°. *Dimethylmalonamid* $C_5H_{10}N_2O_2$ wird durch Erhitzen des Aethers mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 120° in kleiner Menge gewonnen. Es bildet Nadeln, die bei 196 bis 198° schmelzen, nach dem Erstarren aber noch nicht bei 208 bis 210°. Die aus Dimethylmalonsäure und Harnstoff nach Grimaux (1) dargestellte *Dimethylbarbitursäure* stimmte mit der von Conrad und Guthzeit erhaltenen Säure überein. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 265° (2).

C. Amthor (3) hat ebenfalls die Producte der trockenen Destillation der *Terpenylsäure* untersucht und ist im Wesentlichen zu denselben Resultaten wie Fittig und Krafft (4) gelangt. Wir beschränken uns daher auf Hervorhebung der hauptsächlichsten Differenzen. Dem *diaterpenyls. Baryum* giebt Amthor die Formel $C_8H_{12}BaO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure erhielt Er 1) *Teracrylsäure*, 2) ein in Wasser lösliches Lacton $C_7H_{12}O_2$ vom Siedepunkt 202 bis 204°, 3) ein in Wasser unlösliches Lacton $C_7H_{12}O_2$ vom Siedepunkt 210 bis 212°, 4) ein indifferentes Oel, 5) eine in Wasser lösliche schmierige Säure. Der *Teracrylsäureäther*, auf gewöhnlichem Wege dargestellt, ist eine bei 189 bis 191° sie-

(1) JB. f. 1879, 352. — (2) Vgl. daselbst, 351 und diesen JB. S. 686. — (3) Arch. Pharm. [3] **18**, 536. — (4) Dieser JB. S. 740.

dende Flüssigkeit von obstartigem Geruch. Die Teracrylsäure geht durch successive Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Wasser in ein Lacton $C_7H_{12}O_2$ vom Siedepunkt 203 bis 204° über; durch Einwirkung von Brom auf Teracrylsäure entsteht ein einfach gebromtes Lacton $C_7H_{11}BrO_2$ und nicht ein Additionsproduct der Säure.

H. Fürth (1) hat die *Berberonsäure* (2) genauer untersucht und als Pyridintricarbonsäure bestätigt. Von ihren Reactionen ist noch zu erwähnen, dafs sie mit Bleiacetat einen weifsen pulverigen, im Ueberschufs unlöslichen Niederschlag giebt. Mit *Salzsäure* geht sie eine krystallinische Verbindung ein, welche sich schon bei 100° zersetzt. Die Berberonsäure wird, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 215° roth und schmilzt bei 243°. Im Wasserstoffstrom einige Stunden auf 215° erhitzt giebt sie ein Sublimat von *Nicotinsäure,* dagegen unter gleichen Umständen bei einer über ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur ein Sublimat von *Isonicotinsäure* (*γ-Pyridincarbonsäure* (3)). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 140° wird nur 1 Mol. CO_2 abgespalten und eine Pyridindicarbonsäure gebildet (s. unten). Die Berberonsäure giebt drei Kalisalze, welche durch Sättigung mit der berechneten Menge reinen Kalihydrats dargestellt wurden. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_8H_2K_3NO_6 + 4^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus Wasser nicht, aus 50 procentigem Alkohol in grofsen glänzenden, aber schlecht ausgebildeten Prismen. Es ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Das Krystallwasser wird leicht abgegeben bis auf 1 Mol., welches erst oberhalb 200° entweicht. Das *einfach-saure Kaliumsalz* $C_8H_3K_2NO_6 + 3 H_2O$ krystallisirt aus Wasser in schönen glänzenden rhombischen Tafeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heifsem leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Von dem Krystallwasser entweicht 1 Mol. bei längerem Liegen an der Luft, der Rest bei 150°. Durch Erhitzen desselben auf 285° entsteht neben etwas Pyridin *Nicotinsäure,* vielleicht nach der Gleichung

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 289; Monatsh. f. Chem. **2**, 416. — (2) JB. f. 1878, 895. — (3) JB. f. 1879, 811.

$3\,C_8H_3K_2NO_6 = 2\,C_8H_2K_3NO_6 + C_6H_5NO_2 + 2\,CO_2$. Das *zweifach-saure Kaliumsalz* $C_8H_4KNO_6 + 1^1/_2\,H_2O$ bildet harte seideglänzende Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Es wird bei 160° wasserfrei und zerfällt bei 275° in Kohlensäure und *Isonicotinsäure*. — Die durch Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° entstehende *Pyridindicarbonsäure* $C_7H_5NO_4$ ist von den bisher bekannten (1) verschieden. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien Aggregaten feiner glanzloser mikroskopischer Krystallnadeln. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem sehr leicht löslich, in heifsem Alkohol äufserst schwierig löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen, flockigen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, mit Bleiacetat einen flockigen, im Ueberschufs sowie in Wasser unlöslichen, mit Kupferacetat in der Siedehitze einen flockigen hellgrünen, der in der Kälte wieder verschwindet. Eisenvitriol giebt keine Färbung. Die Säure schmilzt bei 263°. Sie röthet sich, besonders im feuchten Zustande, beim Liegen an der Luft. Das *saure Kaliumsalz* $C_7H_4KNO_4 + H_2O$ verhält sich gegen Lösungsmittel wie das primäre Salz der Berberonsäure und wird aus 50procentigem Alkohol in Krusten glanzloser Nadeln erhalten, welche bei 140° wasserfrei werden. — Eine tabellarische Uebersicht der sechs bis jetzt bekannten *Pyridindicarbonsäuren* beschliefst die Abhandlung.

Fr. Gantter und C. Hell (2) haben die *Azelaïnsäure* (3) genauer untersucht. Die Säure wurde aus Ricinusöl durch Salpetersäure gewonnen und nach den combinirten Methoden von Arppe und Schorlemmer, d. h. durch Behandlung des geschmolzenen und feingepulverten Säuregemisches mit Aether und mehrmalige fractionirte Fällung des in Aether leicht löslichen Theils als Kalksalz gereinigt (s. unten). Sie krystallisirt aus Wasser in grofsen, äufserst dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen, aus Aether in compacteren, prismatischen, miteinander verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 106°.

(1) JB. f. 1880, 823. — (2) Ber. 1881, 560, 1545. — (3) JB. f. 1878, 737, woselbst zu lesen ist $C_9H_{16}O_4$ statt $C_6H_{16}O_4$.

Das Aussehen der wieder erstarrten Säure ist besonders charakteristisch. Die ganz reine Säure bildet einen Krystallkuchen, der aus größeren, zusammenhängenden, aber deutlich begrenzten, nahezu quadratischen Blättchen besteht und dessen Oberfläche daher schachbrettartig gezeichnet erscheint. Schon Spuren von Korksäure verkleinern die Blättchen bedeutend; einige Procent bewirken, daſs die Säure nicht mehr blätterig, sondern undeutlich krystallinisch in kugeligen oder warzenförmigen Aggregaten mit Höhlungen erstarrt. Sie ist in Wasser schwerer löslich als Korksäure (1) : 100 Thle. lösen bei 12° 0,108 Thle. Säure, in Aether leichter, indem 100 Thle. desselben bei 11° 1,88, bei 15° 2,68 Thle. lösen (dagegen bei 15° nur 0,809 Thle. *Korksäure)*, sehr leicht in Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Für sich erhitzt destillirt sie erst oberhalb 360° fast unzersetzt und ohne Bildung von Anhydrid. Durch heiſse starke Salpetersäure wird sie sehr langsam angegriffen; unter den Producten konnte Bernsteinsäure, aber nicht Korksäure nachgewiesen werden. — *Salze der Azelaïnsäure. Neutrales Kaliumsalz* $C_9H_{14}O_4K_2$; undeutliche, zerflieſsliche, aus feinen fettglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse. *Saures Kaliumsalz* $C_9H_{15}O_4K$ kann nur durch Abdampfen der Lösung zur Trockne erhalten werden; aus der erhaltenen Lösung krystallisirt dagegen zuerst freie Säure, dann das *vierfach-saure Kaliumsalz* $C_9H_{15}O_4K + C_9H_{16}O_4$, während in der Mutterlauge neutrales Salz bleibt. *Neutrales Natriumsalz* $C_9H_{14}O_4Na_2 + H_2O$; undeutliche glänzende, leichtlösliche aber luftbeständige Blättchen. Ein *saures Natriumsalz* konnte nicht rein erhalten werden; seine Lösung verhält sich ähnlich der des Kaliumsalzes. Das *neutrale* und *saure Ammoniumsalz* bilden Blättchen, welche ebenso erhalten werden und sich ebenso verhalten wie die entsprechenden korks. Salze. Das *Baryumsalz* $C_9H_{14}O_4Ba + H_2O$ und das *Strontiumsalz* $C_9H_{14}O_4Sr + H_2O$ krystallisiren undeutlich, das *Calciumsalz* ist ein *wasserfreies* krystallinisches Pulver. Das *Magnesiumsalz* $C_9H_{14}O_4Mg + 3H_2O$ wird aus der concentrirten Lösung in gröſseren, fettglänzenden Blättern erhalten, welche nach dem Trocknen bei

(1) Vgl. JB. f. 1880, 824.

110° unter Wasser wieder alles Krystallwasser aufnehmen. Das *Aluminiumsalz* ist ein voluminöser weifser, das *Eisenoxydsalz* ein rothbrauner Niederschlag. Das *Manganoxydulsalz* $C_9H_{14}O_4Mn + 3H_2O$ fällt in der Kälte erst nach einiger Zeit, in der Hitze sogleich als röthlich-weifser, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag. Das *Nickelsalz* $C_9H_{14}O_4Ni + 6H_2O$ krystallisirt in gut ausgebildeten, apfelgrünen, prismatischen Krystallen; das entwässerte Salz nimmt unter Wasser nur 1 Mol. H_2O wieder auf. Das *Kobaltsalz* $C_9H_{14}O_4Co + 6H_2O$ krystallisirt noch besser in hellrothen, sechsseitigen langen Tafeln; das entwässerte (blauviolette) Salz nimmt unter Wasser nur 3 Mol. wieder auf. Das *Zinksalz* ist ein *wasserfreier* krystallinischer Niederschlag, ebenso das *Cadmiumsalz*, welches feine Nädelchen bildet. Das *Kupfersalz* ist ein voluminöser, blaugrüner, *wasserfreier* Niederschlag, welcher auch unter Wasser sich nicht verändert (Unterschied vom korksauren). Auch das *Bleisalz*, *Silbersalz*, *Mercuro*- und *Mercurisalz* sind wasserfreie schwer lösliche Niederschläge. Nachstehende Tabelle giebt die Mengen der (wasserfreien) Salze, welche bei den nebenstehenden Temperaturen von 100 Thln. Wasser gelöst werden; die Löslichkeit der korks. Salze sowie das Löslichkeitsverhältnifs beider ist zum Vergleich beigefügt:

	Azelaïnsäure		Korksäure		1 :
	Temp.		Temp.		
Baryumsalz	16,5	0,650	7,5	2,19	3,3
	100	0,628	100	1,80	2,8
Strontiumsalz . . .	18	0,930	14	2,9	3,0
	100	1,853	100	1,9	1,0
Calciumsalz . . .	17	0,186	14	0,620	3,3
	100	0,193	100	0,423	2,2
Magnesiumsalz . .	18	3,62	20	13,45	3,7
	100	4,73			
Mangansalz	14	0,206	13	1,080	5,1
	100	0,108			
Nickelsalz	16	0,683	7,5	0,791	1,9
	100	0,563	18	1,260	
Kobaltsalz	13	0,693	18	1,98	1,6
	100	0,224	100	0,85	3,8
Zinksalz	12	0,027	14	0,041	1,5
Cadmiumsalz . . .	18	0,065	17	0,080	1,2
Kupfersalz	23	0,010	16	0,024	2,4
Bleisalz	24	0,006	16	0,008	1,3
Silbersalz	14	0,0015	8	0,0075	5,0

Auf Grund der vorstehenden Löslichkeitsverhältnisse der azelaïns. und korks. Salze sowie der freien Säuren in Wasser und Aether unterwerfen dann Gantter und Hell (1) die verschiedenen Trennungsmethoden beider Säuren, nämlich Trennung durch *kochendes Wasser,* durch *Aether*, durch fractionirte Fällung mit *Chlorcalcium* und mit *Manganchlorür,* endlich durch fractionirte Krystallisation des *Magnesiumsalzes* einem vergleichenden Studium und kommen zu dem Resultat, daſs keine dieser Methoden allein zum Ziele führt, vielmehr die Aetherbehandlung mit der fractionirten Fällung als Calciumsalz oder besser mit der Krystallisation des Magnesiumsalzes zu verbinden ist. Durch mehrmaliges Ausziehen der Rohsäure mit 10 Thln. Aether wird als Rückstand eine fast reine Korksäure gewonnen; die ätherische Lösung hinterläſst einen Destillationsrückstand, aus dem nach dem Neutralisiren mit kohlens. Magnesia fast reine azelaïns. Magnesia auskrystallisirt. Zur annähernden Beurtheilung der Zusammensetzung eines Gemenges beider Säuren kann der Schmelzpunkt in Verbindung mit dem Aussehen der wieder erstarrten Masse dienen. Es liegt bei einem Procentgehalt der Azelaïnsäure an Korksäure :

von	0	5	10	14	19	24	28	34	38
der Schmelzp. bei	106°	104°	103,5	98,5	98°	96°	98-100°	99-101	106-109°

43	49	58	69	79	90	100
108-109°	115°	123°	124-128°	125-130°	135-136°	140°.

M. Guthzeit (2) stellte mit Hülfe des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers verschiedene *cetylsubstituirte Fettsäuren* dar. Cetyljodid (dargestellt durch Einleiten von Jodwasserstoff in geschmolzenen Cetylalkohol, Auswaschen mit Wasser und Behandeln mit verdünnter Kalilauge und Aether) wirkt auf ein Gemisch aus Acetessigäther und Natriumäthylat in absolutem Alkohol nur sehr langsam ein. Das Product reagirte nach dreitägigem Kochen noch alkalisch. Es wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols in Wasser gelöst und mit Aether geschüttelt, welcher den rohen *Cetylacetessigäther* als hellröthliches, bei 0°

(1) Ber. 1881, 1545. — (2) Ann. Chem. [illegible], 351.

gallertartig erstarrendes Oel hinterließ. Da derselbe nicht gereinigt werden konnte, so wurde er direct mit 2 Thln. breiartigem alkoholischem Kali 24 Stunden im Kochsalzbade erhitzt, das Product in Wasser aufgenommen, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Verdampfungsrückstand sehr oft aus absolutem Alkohol fractionirt umkrystallisirt. Die so erhaltene *Cetylessigsäure*, $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{33} . CH_2 . COOH$, bildet kleine weiße krystallinische Warzen; sie schmilzt bei 63,5 bis 64° (uncorr.) und erstarrt bei 58° zu einer sehr spröden, feinschuppigen Masse, ist demnach von der Stearinsäure verschieden. Viel leichter wirkt Cetyljodid auf Natriummalonsäureäther, resp. ein Gemisch aus Malonsäureäther, Alkohol und Natriumäthylat; schon nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war neutrale Reaction eingetreten. Der mit Aether ausgezogene rohe *Cetylmalonsäureäther* bildete ein unangenehm süßlich riechendes Oel, welches bei 0° zu einer durchscheinenden Masse erstarrte. Er wird durch concentrirte wässerige Kalilösung sehr leicht verseift; die Seifenlösung wurde mit Salzsäure fast neutralisirt, mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol von beigemischtem Cetyljodid befreit und mit heißer Salzsäure zersetzt. Die so erhaltene *Cetylmalonsäure* $C_{16}H_{33} . CH(COOH)_2$ scheidet sich aus heißem Alkohol in feinen, mikrokrystallinischen Körnern aus, die bei 117° schmelzen. Das *Silbersalz* $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$ wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch alkoholisches Ammoniak und alkoholisches Silbernitrat als voluminöser, weißer, lichtbeständiger Niederschlag erhalten. Oberhalb 150° zerfällt die Säure in Kohlensäure und mit der obigen identische Cetylessigsäure. — *Dicetylmalonsäureester* wurde durch 5- bis 6stündiges Kochen derselben Materialien unter Anwendung der halben Menge Malonsäuräther dargestellt und ohne vorherige Reinigung dem Verseifungsproceß unterworfen, welcher hier weniger glatt verlief als bei der Monosäure. Die durch Auskochen ihres Calciumsalzes mit absolutem Alkohol und Aether, sodann durch fractionirte Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigte *Dicetylmalonsäure* $(C_{16}H_{33})_2C(COOH)_2$ scheidet sich aus Alkohol in mikrokrystalli-

nischen Aggregaten aus. Sie schmilzt bei 86 bis 87° und ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Das *Silbersalz* $C_{35}H_{66}O_4Ag_2$ wurde analog dem der Cetylmalonsäure als flockiger Niederschlag erhalten. Zwischen 150 und 170° zerfällt die Dicetylmalonsäure in Kohlensäure und *Dicetylessigsäure* $(C_{16}H_{33})_2CH . COOH$, welche bei langsamem Erkalten ihrer alkoholischen Lösung als krystallinische, bei 69 bis 70° schmelzende und bei 63° wieder erstarrende Masse ausgeschieden wird. Das *Silbersalz* $C_{34}H_{67}O_2Ag$ ist amorph und lichtbeständig.

N. Rosenwasser (1) machte eine Mittheilung über Darstellung von ölsaurem Quecksilberoxyd von verschiedenem Quecksilbergehalt für die Zwecke der Pharmacie.

O. Hammarsten (2) erhielt aus *Cholalsäure* $C_{25}H_{40}O_5$ durch Oxydation die *Dehydrocholalsäure* $C_{25}H_{36}O_5$. Eine 10- bis 15 procentige Lösung von reiner Cholalsäure in Eisessig wird allmählich mit einer 10 procentigen Lösung von Chromsäure in Eisessig versetzt, so dafs die spontan eintretende Erwärmung nicht über 40 bis 50° steigt. Nach Beendigung der Reaction, welche durch eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird, giefst man die Flüssigkeit in das mehrfache Volumen Wasser, wodurch die Dehydrocholalsäure in sehr kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln abgeschieden wird. Durch Auflösen in kochender Sodalösung, Fällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird sie gereinigt. Die Dehydrocholalsäure bildet blendend weifse, mikroskopische Nadeln, die sich auf dem Filter zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem und noch schwerer in Aether. Sie ist rechtsdrehend und hat einen intensiv bitteren Geschmack. In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber bis gelbbrauner Farbe und schwacher Fluorescenz. Sie zeigt die Pettenkofer'sche Reaction *nicht*, giebt vielmehr mit Schwefelsäure und Zucker eine erst gelbe, dann braune und schliefslich schwarze Färbung. Die *Alkalisalze* sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich und

(1) Pharm. J. Trans. [3] 11, 592. — (2) Ber. 1881, 71.

können in bis halbzolllangen Nadeln erhalten werden. Ihre Lösungen schmecken intensiv bitter und werden durch Natriumsulfat ausgesalzen. Das *Natriumsalz* entspricht der Formel $C_{25}H_{35}NaO_5$. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* (bei 110 bis 115° getrocknet $C_{50}H_{70}CaO_{10}$ resp. $C_{50}H_{70}BaO_{10}$) ist schwerer löslich in warmem als in kaltem Wasser und das Calciumsalz bedeutend schwerer löslich als das Baryumsalz. Eine genügend concentrirte Lösung der Alkalisalze scheidet nach Zusatz von Calcium- resp. Baryumchlorid beide Salze beim Erwärmen in Nadeln aus. Das *Kupfersalz* $C_{50}H_{70}CuO_{10} + {}^1/_2 H_2O$ (bei 115 bis 120° getrocknet) bildet kleine vierseitige, in Wasser sehr schwer lösliche Säulen. Das *Bleisalz* $C_{50}H_{70}PbO_{10} + {}^1/_2 H_2O$ (bei 115 bis 120° getrocknet) wird durch Fällung in sehr dünnen Schüppchen, bei besserer Ausbildung in sechsseitigen Tafeln gewonnen. Die *Methyl-* und *Aethyläther* wurden aus dem Bleisalz durch die Alkyljodüre dargestellt; beide bilden Nadeln oder vierseitige Prismen. — Durch Behandlung der Dehydrocholalsäure mit Natriumamalgam wurde eine neue, in kaltem Alkohol weit löslichere Säure erhalten, welche in grofsen dünnen Blättchen krystallisirt und die Pettenkofer'sche Reaction ebenfalls nicht giebt.

Säuren der aromatischen Reihe.

C. Böttinger (1) hat gefunden, dafs *Brenztraubensäure* unter geeigneten Verhältnissen mit einer grofsen Anzahl *aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Aethylbenzol, m-Xylol, Cumol, Mesitylen, Cymol)* in der Weise reagirt, dafs das Ketonsauerstoffatom durch zwei Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird. Die Darstellung der so entstehenden Säuren ist im Wesentlichen dieselbe. *α-Diphenylpropionsäure*, $C_{15}H_{14}O_2$, identisch mit der Diphenylmethylessigsäure von Thörner und

(1) Ber. 1881, 1595.

incke (1), wird erhalten, indem Brenztraubensäure in concen- irte Schwefelsäure von — 10° vorsichtig eingetröpfelt wird, › dafs die Temperatur 0° nie überschreitet, dann das Benzol ıgesetzt und häufig umgeschüttelt wird. Die Reaction ist an- ‚ngs geringfügig, da das Benzol gefriert; sie ist bald beendet, ›bald mit steigender Temperatur (die jedoch + 10° nie über- hreiten darf) das Benzol schmilzt. Man giefst dann in kalt ɜhaltenes Wasser und befreit die körnig-krystallinische Fällung ɔn überschüssigem Benzol vermittelst eines Luftstromes. Die äure wird durch Lösen in Sodalösung, Fällung mit Salzsäure ıd Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Sie krystallisirt aus eifsem Wasser in langen breiten Nadeln; aus Chloroform, in elchem sie sehr leicht löslich ist, in farblosen gezackten Blät- ɜrn, aus Alkohol oder Aether bei langsamem Verdunsten in nscheinend rechtwinkeligen Prismen, die an der Luft milchig 'übe werden. Sie schmilzt bei 171 bis 172° und destillirt ober- alb 300° ohne Zersetzung. *α-Ditolylpropionsäure*, $C_{17}H_{18}O_2$, rystallisirt aus Aether oder Alkohol in grofsen, farblosen, glän- enden Würfeln vom Schmelzpunkt 151 bis 152°. *α-Diäthyl- henylpropionsäure*, $C_{20}H_{22}O_2$, krystallisirt aus wasserfreiem ‚ether in vierseitigen, länglichen, durchsichtigen, übereinander elagerten Tafeln vom Schmelzpunkt 116°. In anderer Weise 'irkt Dibrombrenztraubensäure auf Benzol u. s. w., nämlich nter Bildung substituirter Atrolactinsäuren (2).

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Th. Curtius (3) ntstehen bei der Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *Glycocoll- ilber* drei stickstoffhaltige Säuren : 1) *Hippursäure*. 2) Eine äure $C_{11}H_{12}N_2O_3$, welche bei 206,5° schmilzt, in rhombischen, eideglänzenden Blättchen krystallisirt und in siedendem Chloro- orm unlöslich ist (Unterschied zur Trennung von Hippursäure).)urch Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in 1 Mol. Benzoësäure ınd 2 Mol. Glycocoll und läfst sich als *Hippurylglycocoll*, CH_2. ɴH[CH_2.NH(C_6H_5CO)CO]COOH, ansprechen (4). 3) Eine

(1) JB. f. 1878, 820. — (2) Dieser JB. weiter unten. — (3) J. pr. Chem. ɛ] 24, 239. — (4) Diese Formel enthält aber O_4. *S.*

Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, welche sich gegen 240° ohne zu schmelzen schwärzt, scheinbar amorph ist, jedoch aus mikroskopischen, kaum 0,004 mm langen Nadeln besteht und sich in siedendem absolutem Alkohol und Chloroform nicht löst (Trennung von den beiden ersten Säuren). Beim Kochen mit Salzsäure liefert sie Benzoësäure, Glycocoll und eine dritte, in kleinen Sternen krystallisirende Substanz.

α-Nitrochlorbenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}Cl_{[2]}(NO_2)_{[5]}$, krystallisirt nach C. Bodewig (1) monosymmetrisch. a : b : c = 5,2588 : 1 : 2,2955; $\beta = 81^0 43'$. Beobachtete Formen : a = $\infty P \infty$ (100), m = ∞P (110), r = $-P\infty$ (101), c = 0 P (001). Winkel m : m = 21°45', c : r = 22°7', r : a = 59°36'. Gut spaltbar nach a. Ebene der optischen Axen $\infty P \infty$ (010).

Ad. Claus und A. Lade (2) erhielten durch Erhitzen von *o-Nitrobenzoësäure* mit *Brom* aufser dem bei 160° schmelzenden *Tetrabrombenzol* zwei isomere *Dibrombenzoësäuren*, welche durch kochendes Wasser von einander getrennt wurden. Die hierin löslichere Säure krystallisirt beim Erkalten in Flocken feiner Nadeln, sie schmilzt bei 148°. Ihr *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 3 H_2O$ krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten concentrisch gruppirter Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich. Das *Calciumsalz* krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten feinen Nadeln mit 2 Mol. Wasser und ist in heifsem Wasser leicht löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten und dieses schon über Schwefelsäure verlieren; es ist sehr leicht löslich. Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der *o-m-Dibrombenzoësäure* (1, 2, 3) von Neville und Winther (3). Die in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Säure (welche in untergeordneter Menge entsteht) schmilzt bei 153°, ihr *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ bildet glänzende Blättchen. Sie ist vielleicht *o-allo-m-Dibrombenzoësäure* (1, 2, 5).

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 563. — (2) Ber. 1881, 1168. — (3) JB. f. 1880, 482.

.entisch mit den Säuren von Hübner und Lawrie (1), Richter (2), Neville und Winther (3) und Smith (4).

W. Halberstadt (5) fand, dafs *p-Nitrobenzoësäure* von *rom* erst bei 270 bis 290° angegriffen wird. Dabei entstehen s Hauptproducte *p-Brombenzoësäure* und *Tetrabrombenzol* (Schmelzpunkt 160°), in geringerer Menge eine *Dibrombenzoë-iure* und *p-Dibrombenzol*. Die Dibrombenzoësäure schmilzt bei ?8°, ihr *Baryumsalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in einen weifsen Nadeln mit $4^1/_2$ Mol. Wasser, die es bei 140° erliert; sie ist daher wahrscheinlich identisch mit der p-m-Di-ombenzoësäure von Burghardt (6). — Derselbe (7) hat rner das Verhalten der nach Claus und Halberstadt (8) ergestellten *o-p-Dinitrobenzoësäure* gegen Brom untersucht und erbei aufser Brombenzolen ebenfalls eine bei 223° (uncorr.) hmelzende *Dibrombenzoësäure* erhalten, deren *Baryumsalz* nach er Beschreibung mit obigem übereinstimmt.

W. Michler und A. Sarauw (9) erhielten *Methylphenyl-nidobenzoësäure*, $C_6H_4N(CH_3, C_6H_5)COOH$, durch Erhitzen ner bei 0° mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Lösung von :ethyldiphenylamin in Benzol auf 100°. Der Röhreninhalt wird ach dem Abdestilliren des Benzols mit Wasser, dann mit mmoniak behandelt, die Lösung concentrirt und mit Essigsäure ıgesäuert. Die Säure wird so als röthlicher Niederschlag erhal-n und bildet aus heifsem Alkohol umkrystallisirt farblose Blätt-ıen vom Schmelzpunkt 184°. Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{12}NO_2)_2Ba$, ildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen, das Silbersalz, $_{14}H_{12}NO_2Ag$, einen amorphen weifsen Niederschlag. Salzsäure ɔaltet die Säure bei 200° in Diphenylamin, Kohlensäure und hlormethyl.

H. Schiff (10) beschreibt eine Anzahl *alkylensubstituirter*

(1) JB. f. 1877, 733. — (2) JB. f. 1874, 632. — (3) JB. f. 1880, 482. —) JB. f. 1877, 733. — (5) Ber. 1881, 907. — (6) JB. f. 1875, 563. —) Ber. 1881, 2215. — (8) Ber. 1880, 815; der JB. f. 1880 enthält kein eferat. — (9) Ber. 1881, 2180; vgl. Michler, JB. f. 1876, 581. — 0) Gazz. chim. ital. 11, 451; Ann. Chem. 210, 114.

Amidosäuren. Dieselben entstehen neben Glucose aus den früher (1) beschriebenen Helicinderivaten durch Einwirkung von Emulsin, während sich die letzteren beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Glucose, Salicylaldehyd und salzs. Amidosäure spalten. Leichter und reiner erhält man dieselben Verbindungen, indem man Salicylaldehyd (oder andere Aldehyde) und die Amidosäuren in nicht zu concentrirten wässerigen Lösungen mit einander mischt. Die Reaction vollzieht sich unter Wasseraustritt, z. B.: $C_6H_4(OH)CHO + C_6H_4(NH_2)COOH = C_6H_4(COOH)N{=}CH{-}C_6H_4(OH) + H_2O$. *o-Oxybenzylen-m-amidobenzoësäure* (Formel siehe vorstehend) scheidet sich aus verdünnten warmen Lösungen anfangs als milchige Trübung, dann in kugeligen Gruppen mehrere mm langer gelblicher Nadeln ab (2). Concentrirtere Lösungen erstarren sogleich zum Krystallbrei. Die Verbindung schmilzt bei 190° zur orangefarbenen Flüssigkeit. In Alkohol und Benzin ist sie (wie auch die folgenden Verbindungen) aufserordentlich leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und bildet mit den Alkalien Salze, welche sich beim Concentriren leicht zersetzen; beim Kochen erleidet ein Theil der gelösten Säure Zersetzung unter Entweichen von Salicylaldehyd. — Eine ähnliche, bei 245° unter Zersetzung schmelzende Verbindung bildet sich aus *Salicylaldehyd* und *Amidosalicylsäure* (1, 2, 5), während sich Benzaldehyd nur schwierig mit Amidobenzoësäure vereinigt. — Die Aldehyde der Fettreihe verhalten sich gegen aromatische Amidosäuren wie Salicylaldehyd, doch sind die entstehenden Verbindungen in Wasser weit weniger löslich; sie bewirken in concentrirter, durch wenig Kaliumdichromat gelbgefärbter Salpetersäure eine intensiv roth-violette Färbung. *Aethylidenamidobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)N{=}CH{-}CH_3$, scheidet sich aus den gemischten Lösungen von Acetaldehyd aus Amidobenzoësäure als weifse, käsige, unkrystallinische Masse ab, welche bereits unter kochendem Wasser schmilzt und sich bei längerem Kochen

(1) JB. f. 1879, 959. — (2) Rothe Färbung deutet auf Furfurolgehalt des Salicylaldehyds.

damit in eine rothe harte, erst über 200° schmelzende Substanz verwandelt. Dieselbe löst sich in Alkohol mit schön kirschrother Farbe und besteht zum Theil aus *äthylidenamidobenzoës. Aethylidenanilin* (1); aus der tiefrothen salzs. Lösung der Verbindung kann das *Chloroplatinat* $(C_{16}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6$ abgeschieden werden. — *Isobutylenamidobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)N{=}CH{-}CH(CH_3)_2$ bildet weifse, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Flocken, die bei 145 bis 150° unter Rothfärbung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkalien und bildet mit 1 Mol. NH_3 ein Salz. — *Isoamylidenamidobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)N{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$, bildet weifse Krystallflocken, welche zwischen 100 und 130° schmelzen und bei höherer Temperatur leicht in Kohlensäure und flüssiges *Amylidenanilin* (2) zerfallen. Die aus *Oenanthol* und *Amidobenzoësäure* entstehende Verbindung konnte nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden. *Chloral* verbindet sich mit Amidobenzoësäure ebenfalls direct zu einer krystallisirten Substanz. — *Isatin* verbindet sich ebenfalls mit Amidobenzoësäure. Kocht man die alkoholischen Lösungen gleicher Gewichtstheile beider am Rückflufskühler, so scheiden sich bald Krystalle der Verbindung ab; beim Erkalten wird fast die berechnete *Isatamidobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)N{=}C\langle{C_6H_4 \atop CO}\rangle NH$, in harten gelben Krystallen erhalten, welche sich kaum in Wasser, leichter in kochendem Alkohol lösen. Sie schmelzen bei 251 bis 253° unter Zersetzung. — *Amidocuminsäure* verhält sich gegen Aldehyde wie Amidobenzoësäure, dagegen konnten mit Glycocoll, Leucin, Tyrosin und Asparagin ohne wasserentziehende Mittel analoge Derivate nicht erhalten werden.

L. Roser (3) erhielt kleine Mengen von *Benzoylcarbonsäure* durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und *Chloroxalsäureamyläther* (4). Reichlicher bildete

(1) Schiff, JB. f. 1864, 413. — (2) Schiff, JB. f. 1864, 414. — (3) Ber. 1881, 940, 1750. — (4) Erhalten durch Erhitzen von Oxalsäureamyläther mit etwas weniger als der berechneten Menge PCl_5 bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung und Entfernen des Amylchlorids und Phosphoroxychlorids durch Abdestilliren im Kohlensäurestrom.

sich bei Anwendung von Toluol die *p-Toluylcarbonsäure*, $C_6H_4(CH_3)CO . COOH$. Zu 50 g Chloroxalsäureamyläther und 60 g Toluol wurden innerhalb einer halben Stunde 35 g Aluminiumchlorid gegeben, dann noch fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die dicke Flüssigkeit wurde in gut gekühltes Wasser gegossen, das aufschwimmende Oel einigemal mit salzs. Wasser gewaschen und destillirt. Die Fraction 260 bis über 360° wurde mit alkoholischem Kali verseift und gab 15 g der neuen Säure. Dieselbe krystallisirte aus heifsem Ligroïn in grofsen flachen Nadeln, die unscharf zwischen 80 und 99° schmolzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösten und beim Aufbewahren im Vacuum nach einigen Tagen zerflossen. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_7O_3)_2Ba$ (bei 100° getrocknet), fiel aus der concentrirten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in feinen perlmutterglänzenden Nadeln aus. Das *Silbersalz*, $C_9H_7O_3Ag$, bildet schöne lange Nadeln, die sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab die Säure p-Toluylsäure.

O. Döbner (1) hat im Anschlufs an Seine Versuche über die Synthese von Oxy- und Amidoketonen durch Einführung des Benzoyls in Phenol (2) und Anilin (3) Benzoylchlorid (2 Mol.) bei Gegenwart von Chlorzink auf Benzoësäureanhydrid (1 Mol.) bei 180 bis 200° einwirken lassen und so *Benzoylbenzoësäure*, $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . COOH$, erhalten. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird das Reactionsproduct in heifses Wasser gegossen, die entstandene Benzoësäure durch Wasserdampf entfernt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, wobei die Benzoylbenzoësäure in Lösung geht, während ein Harz zurückbleibt. Die so erhaltene Säure ist identisch mit der *m-Benzoylbenzoësäure* von E. Ador (4). Sie krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in kleinen, farblosen, bei 160° schmelzenden Blättchen, ist sehr schwer löslich in kaltem, weit leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol.

(1) Ber. 1881, 647. — (2) JB. f. 1877, 626. — (3) JB. f. 1880, 724. — (4) JB. f. 1880, 718.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Säure zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol und Kohlensäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure; durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wurde *kein* Anthrachinon erhalten.

R. Richter (1) machte eine vorläufige Mittheilung über zwei *isomere Ketone*, $C_{13}H_8O_2$, welche durch die Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* auf *salicyls. Alkalien* entstehen. 1) *Keton vom Schmelzpunkt 170°*. Entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch-salicyls. Natron oder Kali, sowie neben Phenylbenzoësäure durch Destillation von phosphors. Phenyl mit neutralem oder basisch-salicyls. Alkali, und durch trockene Destillation von chlorsalyls. Natron. Es ist identisch mit der von Merz und Weith (2) durch Oxydation von Methylendiphenyloxyd erhaltenen Verbindung. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt es bei 160° vollständig in jenen Körper, schmelzendes Kali zersetzt es in Phenol und Salicylsäure, Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) verwandelt es in eine gut krystallisirende, bei 199° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$. Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure erzeugen Substitutionsproducte. 2) *Keton vom Schmelzpunkt 91°*. Entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicyls. Natron sowie auf Salicylsäureäther. Es ist in Alkalien löslich. Gegen Kalihydrat und Jodwasserstoff ist es beständiger als das Isomere. Aetzkalk, welcher auf jenes kaum reagirt, zersetzt es in Diphenylenoxyd und Diphenylketon. Natriumamalgam scheint es nicht zu verändern. Brom und Schwefelsäure wirken substituirend, rothe rauchende Salpetersäure nitrirend unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure.

P. Crespi (3) beschrieb folgende Salze der *Monobromanissäure* (Schmelzpunkt 218 bis 218,5°). Das *Natriumsalz*, $C_8H_6BrO_3Na + 2H_2O$, bildet feine, lange, glänzende, prismatische Nadeln, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

(1) J. pr. Chem. **23**, 349. — (2) Ber. 1881, 191. — (3) Gazz. chim. ital. **11**, 419.

Das *Ammoniumsalz* ist im festen Zustande nicht zu erhalten. Das *Silbersalz*, $C_8H_6BrO_3Ag$, ist ein flockiger Niederschlag, der sich aus siedendem Wasser in feinen Nadeln ausscheidet. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Ba + 4H_2O$, ist auch in heifsem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus kochendem in feinen, seideglänzenden Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Ca + 6H_2O$, krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, langen, fächerförmig vereinigten Nadeln, welche ihr Krystallwasser zum Theil schon im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Das *Magnesiumsalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Mg + 5H_2O$, ist in kaltem und warmem Wasser löslich und scheidet sich daraus in nadelförmigen, zu Warzen gruppirten Krystallen aus, welche im Vacuum 4 Mol. Wasser verlieren. Das *Zinksalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Zn + 3H_2O$, bildet in warmem Wasser ziemlich, in kaltem sehr wenig lösliche Nadeln. Das *Bleisalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Pb + 3H_2O$, ist auch in siedendem Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Der *Aethyläther* bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 73,5 bis 74°, das *Amid* (aus dem Aether dargestellt) schmilzt bei 185,5° und ist in warmem Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol und Benzol. Zur Darstelluug von *Dibromanissäure* (1) bedarf es der Anwendung von Druck nicht. Zu 86 g Anissäure werden allmählich ohne Abkühlung 190 g (181 g = 2 Mol.) Brom getropft, nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt, das übergegangene Brom zurückgegossen und nach eintägigem Stehen die rohe Säure mit Wasser gewaschen. Dieselbe enthält etwas Monobromanissäure, ist jedoch durch Ueberführung in das Natronsalz, welches schwerer löslich ist als das der letzteren, leicht zu reinigen. Sie schmilzt bei 213,5 bis 214°. Das *Natriumsalz*, $C_8H_5Br_2O_3Na + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln. Das *Ammoniumsalz* ist sehr unbeständig. Das *Silbersalz*, $C_8H_5Br_2O_3Ag$, krystallisirt aus viel kochendem Wasser in kleinen Nadeln, ebenso das schwerlösliche *Baryumsalz*, $(C_8H_5Br_2O_3)_2Ba + 4^1/_2H_2O$. Das *Calciumsalz*, $C_8H_5Br_2O_3)_2Ca$

(1) Reinecke, JB. f. 1866, 387.

$+ 3^1/_2 H_2O$, ist auch in kaltem Wasser löslich und bildet weiche leichte Krystalle. Das *Magnesium-*, *Zink-* und *Bleisalz* sind weiſse unlösliche Niederschläge. Der *Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 88°.

C. Senhofer und F. Sarley (1) berichten über weitere (2) Versuche zur *Einführung der Carboxylgruppe in Phenole.* Auf *Hydrochinon* wirkt kohlens. Ammon nur sehr wenig ein, besser doppelt-kohlens. Kali. Man erhitzt 1 Thl. Hydrochinon mit 4 Thln. $KHCO_3$ und gleich viel Wasser, trennt die Flüssigkeit möglichst rasch von dem auskrystallisirten doppelt-kohlens. Kali, zieht mit Aether aus, säuert stark mit Schwefelsäure an und zieht abermals mit Aether aus. Der erstere Auszug enthält das unveränderte Hydrochinon, der letztere die entstandene *Dioxybenzoësäure (Oxysalicylsäure).* Die ursprünglich fast schwarze Säure wird zunächst durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt, alsdann durch Krystallisiren aus Toluol, endlich durch Zusatz von Bleiacetat zur wässerigen Lösung und Entfernung des Blei's mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Die Ausbeute an Säure (10 Proc.) kann durch Zusatz von Reductionsmitteln, besonders schwefligs. Kali zum Reactionsgemisch (bis auf 25 Proc.) gesteigert werden, gleichzeitig werden die Producte weniger gefärbt erhalten. Die Oxysalicylsäure schmilzt bei 197°, ist in Aether, Alkohol und warmem Wasser leicht löslich, etwas weniger in kaltem, sowie in sehr verdünnten Säuren. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue, sehr beständige Färbung, welche durch sehr verdünntes Alkalidicarbonat zuerst violett, dann roth wird. Sie reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Beim Destilliren mit Bimsstein liefert sie reines Hydrochinon. Folgende neue Salze werden beschrieben. *Kupfersalz*, $(C_7H_5O_4)_2Cu + 4^1/_2 H_2O$; scheidet sich in langen Nadeln aus, wenn warme Lösungen von oxysalicyls. Ammon und Kupfervitriol gemischt und dann abgekühlt werden. Bei 100° verliert

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 321; Monatsh. f. Chem. 1881, 448. — (2) JB. f. 1880, 835, 858.

es 4 Mol. Wasser. *Bleisalz*, $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2H_2O$; krystallisirt aus der durch Kochen der sehr verdünnten Säurelösung mit Bleicarbonat dargestellten Lösung beim Erkalten in verworrenen Aggregaten feiner Nadeln. Es bleibt bei 100° unverändert, wird bei 150° wasserfrei. *Natriumsalz*, $C_7H_5O_4Na + 5^1/_2 H_2O$; krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in grofsen flachen Prismen, die sehr leicht verwittern und hierbei allmählich 2 Mol. H_2O verlieren; bei 100° entweichen 5 Mol. Wasser. *Kaliumsalz*, $C_7H_5O_4K + H_2O$; krystallisirt im Vacuum in grofsen wohlausgebildeten, luftbeständigen Prismen. *Calciumsalz*, $(C_7H_5O_4)_2Ca$ $7H_2O$; wird durch langsames Verdunsten in grofsen wohlausgebildeten Prismen, durch Eindampfen in feinen glänzenden Nadeln erhalten; in beiden Formen verwittert es sehr leicht. — Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (5 Thle.) und Phosphorsäureanhydrid (1 Thl.) auf 130° wird die Oxysalicylsäure in eine Sulfosäure (siehe diese) übergeführt.

J. Zehenter (1) hat die Einwirkung von *Brom* und von *Schwefelsäure* auf *α-Dioxybenzoësäure* untersucht. Die Säure wurde nach dem Verfahren von Senhofer und Brunner (2) gewonnen und zwar im Maximum 50 Proc. des angewendeten Resorcins als α- neben kaum 1 Proc. als *β-Dioxybenzoësäure*; bei anderen Versuchen steigerte sich die Ausbeute an letzterer auf 6 bis 10 Proc., während die an α-Säure bedeutend geringer ausfiel. *Monobrom-α-Dioxybenzoësäure*, $C_6H_5BrO_4$, wird erhalten durch Einwirkung von 2 At. Brom in ätherischer Lösung. Sie wird durch Aufnehmen in Chloroform von einer Verunreinigung befreit und hierauf aus Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich daraus in feinen, häufig gekrümmten, oft warzenförmig vereinigten Prismen aus, welche 1 Mol. H_2O enthalten und bei 100° verlieren. Die Säure schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung, mit neutralem und basischem Bleiacetat weifse Nie-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 341; Monatsh. f. Chem. 1881, 468. — (2) JB. f. 1880, 837.

derschläge, mit Silbernitrat keine Fällung. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Kohlensäureabgabe. *Salze.* *Kaliumsalz*, $C_7H_4BrO_4K + 1^1/_2 H_2O$; leicht lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln, bei 100° wasserfrei. *Baryumsalz*, $(C_7H_4BrO_4)_2Ba + 7^1/_2 H_2O$; deutliche, glänzende, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, welche bei 100° $5^1/_2$ Mol. H_2O verlieren, den Rest erst unter Zersetzung oberhalb 150°. *Kupfersalz*, $(C_7H_4BrO_4)_2 + 4^1/_2 H_2O$; krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen tafelförmigen Krystallen, welche bei 100° wasserfrei werden. Das *Bleisalz*, $(C_7H_4BrO_4)_2Pb + 3 H_2O$, ist ein amorpher, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher bei 150° entwässert wird. Das *Silbersalz*, $C_7H_4BrO_4Ag + H_2O$, wurde aus der Lösung der Säure in alkoholhaltigem Wasser durch Fluorsilber als mikrokrystallinischer, am Lichte sich rasch schwärzender Niederschlag erhalten. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°. — *Dibrom-α-Dioxybenzoësäure* $C_7H_4Br_2O_4$ wird durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Dioxybenzoësäure in ätherischer Lösung dargestellt. Der Aetherrückstand wird nach der Behandlung mit Benzol, welches kleine Mengen Tribromresorcin (s. weiter unten) auszieht, aus heifsem Wasser krystallisirt. Hieraus scheidet sich die Säure mit 1 Mol. H_2O in farblosen, glänzenden Nadeln aus, welche bei 100° wasserfrei werden. Sie schmilzt bei 214° unter Entwicklung von Kohlensäure. In kaltem Wasser ist sie schwer, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr beständige, schön violette Färbung, mit neutralem und basischem Bleiacetat, sowie mit Silbernitrat weifse Niederschläge. *Salze.* Das *Kaliumsalz*, $C_7H_2Br_2O_4K_2 + 3^1/_2 H_2O$, krystallisirt in deutlichen Nadeln, die sich in Wasser sehr leicht lösen und mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung geben; es verliert bei 100° 2 Mol. Wasser und verpufft beim Erhitzen sehr heftig. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_3Br_2O_4)_2Ca + 8^1/_2 H_2O$, bildet deutlich mikrokrystallinische Krusten, welche sich in kaltem Wasser leicht lösen und im Vacuum über Schwefelsäure $6^1/_2$ Mol. Wasser abgeben. Ein *basisches Bleisalz* $C_7H_2Br_2O_4Pb$ fällt als weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag bei Zusatz von über-

schüssigem Bleiacetat zu der heifsen Lösung der Säure. Auf analoge Art wird das *Silbersalz* $C_7H_3Br_2O_4Ag$ in feinen lichtbeständigen Nadeln erhalten. Ein *basisches Kupfersalz*, $C_7H_2Br_2O_4Cu + H_2O$ (bei 100° getrocknet), fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Ammonsalzes in grünen, amorphen, auch in heifsem Wasser kaum löslichen Flocken aus. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser zerfällt die Dibromdioxybenzoësäure in Kohlensäure und ein bei 83 bis 85° schmelzendes *Dibromresorcin* (1). Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter löslich und krystallisirt daraus in langen, warzenförmig vereinigten Nadeln. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende, schwach violette Färbung, dann einen rothbraunen Niederschlag; mit Chlorkalklösung eine vorübergehend intensiv gelbe Färbung, mit neutralem und basischem Bleiacetat weifse Niederschläge. — Fügt man zu einer wässerigen, durch Eis gekühlten Lösung von 1 Mol. α-Dioxybenzoësäure allmählich eine wässerige Lösung von 3 Mol. Brom (wobei vorübergehend ein gelber Niederschlag entsteht), so bildet sich als Hauptproduct das bei 111° schmelzende *Tribromresorcin* (2), welches sich allmählich in langen weifsen Nadeln ausscheidet. Dieselbe Reaction findet beim Einleiten von Bromdampf in die wässerige Säurelösung statt. — Mit Schwefelsäure giebt die α-Dioxybenzoësäure eine Sulfosäure, welche am betreffenden Orte beschrieben ist.

G. Körner und G. Bertoni (3) haben zwei weitere *Isomere der Vanillinsäure* dargestellt. *α-Methylresorcinameisensäure* bildet sich durch Einwirkung von Kohlensäure auf trockenes Monomethylresorcinnatrium bei 215°. Sie schmilzt bei 151,5°, zerfällt bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Methylresorcin, löst sich in 40 Thln. Wasser von 100° und in 135 Thln. von 20° und krystallisirt aus Benzol in haarförmigen Nadeln. Ihre

(1) Durch den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaction unterscheidet es sich von dem Dibromresorcin von Hofmann (JB. f. 1875, 443). — (2) Hlasiwetz und Barth, JB. f. 1864, 553. — (3) Ber. 1881, 847 (Ausz.) aus Ann. di chim. medicin. 1881, 65.

Constitution ist wahrscheinlich $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}CO_2H_{[4]}$. Folgende *Salze* sind dargestellt und analysirt : $C_8H_7O_4Na + H_2O$, $C_8H_7O_4K$, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$, $(C_8H_7O_4)_2Pb + H_2O$, alle mit Ausnahme des Bleisalzes in Wasser leicht löslich. *α-Methylhydrochinonameisensäure* wird durch Leiten von trockener Kohlensäure über Methylhydrochinonnatrium bei 220 bis 225° gewonnen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in 587 Thln. Wasser von 10° und in 11 Thln. von 100°, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 141°, zerfällt ebenfalls leicht und hat wohl die Constitution $C_6H_3(OCH_3)_{[1]}(OH)_{[4]}(COOH)_{[3]}$. Aufser dem wasserfreien *Kalium*- und *Natriumsalze* wurden dargestellt das leicht lösliche *Baryumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Ba + 6H_2O$ und das schwerlösliche *Blei*- und *Silbersalz*.

S. Gabriel (1) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von *p-Nitrophenylessigsäure* als bequem. Durch Eintragen von 1 Thl. Benzylcyanid in 9 Thle. kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Eingiefsen in etwa 40 Thle. Wasser wird (0,6 Thle.) p-Nitrobenzylcyanid (2) dargestellt, welches nach Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol derbe farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 116° bildet. (Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten circa 0,4 Thle. weniger gut krystallisirender Substanz). Es wird entweder direct in p-Nitrophenylessigsäure übergeführt durch Erhitzen mit sehr überschüssiger rauchender Salzsäure auf 100°, oder indem man es mit 10 Vol. Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° erhitzt und das durch Eingiefsen in Wasser abgeschiedene *p-Nitrophenylacetamid* $C_6H_4(NO_2)CH_2.CO.NH_2$, welches aus heifsem Alkohol in langen, bei 190 bis 192° schmelzenden Prismen krystallisirt, am Rückflufskühler mit rauchender Salzsäure kocht.

S. Gabriel und R. Meyer (3) theilten eine Untersuchung der *Dinitrophenylessigsäure* (4) mit. Zur Darstellung geben Sie folgende Vorschrift : 50 g Phenylessigsäure werden in 300 g

(1) Ber. 1881, 2341. — (2) Radziszewski, JB. f. 1870, 698. — (3) Ber. 1881, 823, 2332. — (4) Radziszewski, JB. f. 1869, 570; f. 1870, 698.

rothe rauchende Salpetersäure unter Abkühlung eingetragen, dann ohne zu kühlen 300 g concentrirte Schwefelsäure in dünnem Strahle zugefügt, nach 10 Minuten gekühlt und in das 10fache Volumen Wasser gegossen. Die krystallinische Fällung liefert nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reine, bei 160° schmelzende Dinitrosäure in feinen, weifslichgelben, concentrisch gruppirten Nadeln. Sie zerfällt über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Kohlensäure und 1, 2, 4 Dinitrotoluol, hat daher die Constitution $C_6H_3(CH_2COOH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}[NO_2]_4$. Ihr *Aethyläther*, bei 35° schmelzende lange Nadeln, erleidet diese Zersetzung nicht. — Durch Schwefelammonium wird die Dinitrophenylessigsäure in *o-Nitro-p-amidophenylessigsäure* $C_6H_3(CH_2COOH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$ übergeführt. Diese bildet lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 184 bis 186°, löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das *Chlorhydrat* bildet farblose Nadeln und ist in Wasser nicht ohne theilweise Zersetzung löslich. Der *Aethyläther*, in üblicher Weise bereitet, bildet feine lange Nadeln vom Schmelzpunkt 100°, der *Methyläther* schmilzt bei 94°. — Die Darstellung von *Diazoderivaten* aus der Amidonitrosäure (1) ist schwierig. Wird dieselbe mit 12 Thln. concentrirter Salzsäure verrieben, dann mit 4 Thln. Amylnitrit geschüttelt, bis die Krystalle des Chlorhydrats verschwunden und zwei Flüssigkeitsschichten entstanden sind, hierauf 18 Thle. eines Gemisches von 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. Salzsäure und endlich soviel mit Salzsäure geschüttelten Aethers zugefügt, bis beide Schichten sich mischen (etwa 25 Thle.), so scheiden sich aus der schwach rothen Lösung bald lange

(1) Wird der Aethyläther derselben in ein erhitztes Gemisch von 1 Thl. concentrirter Salzsäure und 5 Thln. mit salpetriger Säure behandeltem Alkohol allmählich eingetragen, so bleibt beim Verdunsten des Alkohols ein braunes Harz, welchem siedendes Wasser einen in langen gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{10}H_{10}N_2O_5$ entzieht. Derselbe, durch Zersetzung einer vorübergehend gebildeten Diazoverbindung entstanden, ist als *o-nitrophenylnitrosoëssigs. Aethyl* $C_6H_4[CH(NO)COOC_2H_5]_{(1)}(NO_2)_{[2]}$ zu betrachten; mit Salzsäure auf 160° erhitzt zerfällt er unter Bildung von *o-Nitrobenzoësäure*: $C_{10}H_{10}N_2O_5 + HCl + H_2O = C_7H_5NO_4 + C_2H_5Cl + CO_2 + NH_3$.

blafsrothe Nadeln $C_7H_5N_4ClO_3$ aus, welche nach dem weiteren Verhalten als *Chlorid des Nitrosomethyl-o-nitro-p-diazobenzols* $C_6H_3(CH_2NO)_{[1]}NO_{2[2]}N_2Cl_{[4]}$ zu betrachten sind und deren Bildung die Gleichung : $C_8H_8N_2O_4 + 2HNO_2 + HCl = C_7H_5N_4ClO_3 + CO_2 + 3H_2O$ erklärt. Die Substanz kann bei 60 bis 80° getrocknet werden, explodirt aber bei stärkerem Erhitzen. Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht daraus *Nitrosomethyl-o-nitro-p-brombenzol*, $C_6H_3(CH_2.NO)_{[1]}(NO_2)_{[2]}Br_{[4]}$, welches aus siedendem Wasser in feinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 151 bis 153° krystallisirt und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benzol löst. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt die Diazoverbindung unter Bildung von *Nitrosomethyl-o-nitrobenzol* :



$$C_7H_6N_2O_3 = C_6H_4(CH_2.NO)_{[1]}(NO_2)_{[2]}$$

$$C_7H_5N_4O_3Cl + C_2H_5.OH = C_7H_6N_2O_3 + C_2H_4O + HCl + N_2.$$

Dasselbe scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in feinen verästelten Nadeln aus, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in heifsem Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther; es löst sich ferner mit gelber Farbe in fixen Alkalien. Schmelzpunkt 96 bis 97°. Als Diderivat des Benzols ist die Verbindung charakterisirt durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160°, wobei sie in *o-Nitrobenzoësäure* übergeht, sowie bei der Oxydation mit Kaliumdichromat, -permanganat oder Ferrisulfat, welche zu *o-Nitrobenzaldehyd* führt und nach der durch Analyse des entwickelten Gases bestätigten Gleichung : $2C_6H_4(CH_2.NO)(NO_2) + 2O = 2C_6H_4(CHO)(NO_2) + H_2O + N_2O$ verläuft. Der so entstehende o-Nitrobenzaldehyd ist im Destillat in der Form von äufserst stechend riechenden Oeltröpfchen enthalten, welche zu langen glänzenden, bei 43,5 bis 44,5° schmelzenden Nadeln erstarren; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird er in *o-Nitrozimmtsäure* (Schmelzpunkt 241°) übergeführt. — *Nitrosoäthyl-o-nitrobenzol*, $C_6H_4[CH(NO)CH_3](NO_2)$, bildet sich beim Erwärmen von Nitrosomethylnitrobenzol (2 Thle.) mit Kalihydrat (1,2 Thle.), Methylalkohol (2,5 Thle.) und Methyljodid (8 Thle.) auf 100°,

und wird durch Verdunsten der vom Jodkalium getrennten Flüssigkeit und Durchleiten von Wasserdampf durch den Rückstand in farblosen Oeltropfen erhalten, die bald erstarren und nach dem Umkrystallisiren bei 58° schmelzen. Die Substanz bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die sich in kochendem Wasser schwer, in anderen Medien leicht, aber nicht mehr in Alkalien lösen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat verwandelt sich Nitrosomethylnitrobenzol in *o-Nitrobenzonitril* (1), $C_6H_4(CH_2.NO)NO_2 = C_6H_4(CN)(NO_2) + H_2O$. Schwefelammonium führt das Nitrosomethylnitrobenzol in *Nitrosomethyl-o-amidobenzol* $C_6H_4(CH_2NO)_{[1]}(NH_2)_{[2]}$ über. Dasselbe bildet farblose flache glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 133°, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther lösen. Die Substanz löst sich ferner leicht in Säuren und auch in Alkalien. Durch Erhitzen mit Methyljodid und Kalihydrat wird sie in *Nitrosoäthyl-o-amidobenzol*, $C_6H_4(CH(NO)CH_3)NH_2$, verwandelt. Dasselbe ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, eigenthümlich riechendes gelbliches Oel von basischen Eigenschaften; das *Chlorhydrat* $C_8H_{10}N_2O.HCl$ bildet kurze, dicke, schief abgestumpfte Prismen oder rhomboëderähnliche Krystalle. Wird das Oel nur eine Minute mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid erhitzt und dann in kochendem Wasser gelöst, so scheiden sich beim Erkalten farblose, flache, rechtwinkelige Säulen von *Nitrosoäthyl-o-acetamidobenzol* $C_6H_4[CH(NO)CH_3]NH.CO.CH_3$ aus, welche bei 109° schmelzen und sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht, aber weder in Säuren noch in Alkalien lösen. *Nitrosomethylamidobenzol* giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylproduct $C_7H_6N_2O(COCH_3)_2$, dessen Constitution noch nicht feststeht. Dasselbe scheidet sich in breiten, schief abgestumpften Nadeln vom Schmelzpunkt 127,5 bis 128,5° ab, welche leicht von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwierig von kaltem Wasser und Petroleumäther gelöst werden; in Säuren

(1) Bärthlein, JB. f. 1877, 342.

und Alkalien ist es unlöslich. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die Dinitrophenylessigsäure in *p-Amidooxindol* $C_6H_3(CH_2 . CO)_{[1]}(NH)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$ verwandelt. Dieses wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Ammoniak in kugelförmigen Krystallaggregaten abgeschieden, welche sich an der Luft dunkel färben. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in langen glasglänzenden Spiefsen. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Löst man es in einer Mischung aus überschüssiger Salzsäure und Alkohol unter gelindem Erwärmen und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit Amylnitrit, so scheidet sich sofort das *Chlorid des p-Diazonitrosooxindols*, $C_6H_3[CH(NO)CO]_{[1]}(NH)_{[2]}N_2Cl_{[4]}$, in kleinen gelben bis gelbbraunen Nadeln aus, welche beim Erhitzen verpuffen und durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol bis zur völligen Lösung in *Nitrosooxindol* verwandelt werden (1).

O. Jacobsen (2) hat die *m-Toluylsäure* eingehend untersucht. Zur Darstellung derselben wurde völlig reines α-m-Xylolsulfamid durch Kaliumpermanganat zu Sulfamintoluylsäure (3) oxydirt und diese, aus ihrem umkrystallisirten Baryumsalz wieder abgeschiedene Säure mit concentrirter Salzsäure bei 230° zersetzt. Die m-Toluylsäure wurde durch Destillation mit Wasserdampf und durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes gereinigt. Die völlig reine Säure schmilzt bei 110,5°; sie schmilzt auch unter siedendem Wasser und krystallisirt je nach der Verdünnung in verschiedenen, jedoch stets wasserfreien Formen. Bei nicht viel höherer Temperatur sublimirt sie in Nadeln und siedet bei 263°. Sie löst sich bei 15° in 1170 Thln., bei 100° in nicht ganz 60 Thln. Wasser, sehr leicht in Alkohol und

(1) p-Amidohydrocarbostyril giebt bei analoger Behandlung keine Nitrosodiazo-, sondern eine einfache Diazoverbindung, das *Chlorid des p-Diazohydrocarbostyrils*, $C_6H_3(CH_2 . CH_2 . CO)(NH)N_2Cl$, zackige, gelbe bis gelbbraune Blättchen, welche beim Erhitzen verpuffen und bei der Zersetzung mit Alkohol Hydrocarbostyril geben. — (2) Ber. 1881, 2347. — (3) JB. f. 1878, 852.

Aether. Die von anderen Autoren früher als m-Toluylsäure beschriebenen Substanzen sind theils als mehr oder minder reine m-Toluylsäure, theils als o-Toluylsäure zu betrachten, worüber das Nähere aus dem Original zu ersehen ist. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt ausgezeichnet schön in langen flachen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Es verliert sein Krystallwasser bei 140°, allmählich auch im Vacuum über Schwefelsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,17 Thle., bei 100° 8,2 Thle. des krystallisirten Salzes. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in rhombischen Tafeln, verliert sein Krystallwasser bei 140° und ist schwerer löslich als das Calciumsalz. — Durch Auflösen von m-Toluylsäure in sehr überschüssigem Brom werden zwei Monobromtoluylsäuren erhalten, zu deren Trennung die Baryumsalze dienen. Zuerst krystallisirt das der in sehr überwiegender Menge entstehenden *γ-Brom-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(CH_3)_{[3]}Br_{[4]}$. Dieselbe ist in heifsem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heifsem Alkohol, woraus sie in sehr kleinen derben Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei 209°. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem mäfsig löslich; es krystallisirt in dünnen Blättchen oder flachen Prismen. Die Constitution der Säure folgt aus ihrer Ueberführung in o-Homo-p-oxybenzoësäure durch Schmelzen mit Kali. Dieselbe gebromte Säure entsteht als *einziges* Product bei der Oxydation von reinem Monobrom-m-xylol und ist auf diesem Wege schon von Ahrens (1) erhalten und als p-Bromtoluylsäure bezeichnet; die gleichzeitig von Ahrens erhaltene zweite gebromte Säure (Schmelzpunkt 185 bis 190°) leitet sich demnach nicht vom Metaxylol ab. Die letzten Mutterlaugen des obigen Baryumsalzes geben geringe Mengen eines sehr leicht löslichen, nur schwierig und in undeutlichen Warzen krystallisirenden Salzes. Die aus demselben abgeschiedene *β-Brom-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}COOH_{[3]}Br_{[4]}$, bildet feine Krystallnadeln und schmilzt etwa zwischen 140 und 145°. Auch das

(1) JB. f. 1867, 696; f. 1869, 573.

Calciumsalz dieser Säure (büschelförmig vereinigte Nadeln) ist sehr leicht löslich. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie p-Homosalicylsäure, woraus sich ihre Constitution ergiebt. — Beim Eintragen von m-Toluylsäure in kalte rauchende Salpetersäure bis zum Beginn einer Ausscheidung bilden sich zwei isomere Mononitrosäuren, welche durch die Baryumsalze leicht zu trennen sind; beim Verdampfen ihrer Lösung scheidet sich zunächst bei noch grofser Verdünnung das der β-Säure, später das der in weit überwiegender Menge gebildeten α-Säure aus. *α-Nitro-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}CO_2H_{[3]}$, krystallisirt aus heifsem Wasser je nach der Concentration in mikroskopischen derben Krystallen oder gröfseren nadelförmigen Gebilden, aus Alkohol in gröfseren derben, anscheinend monoklinen Prismen. Sie schmilzt bei 219° und ist schon von Ahrens (1) durch Nitriren eines Toluylsäuregemenges erhalten (Schmelzpunkt 220°). Das *Baryumsalz*, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 2H_2O$, ist in der Kälte einigermafsen schwer löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in langen flachen Prismen. Das *Calciumsalz*, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 4H_2O$, ist ebenfalls nur mäfsig löslich; es bildet harte, meistens verwachsene rechtwinkelige Tafeln oder derbere kurze Prismen, die, wie das Baryumsalz, über Schwefelsäure nicht verwittern. Durch Zinn und Salzsäure wird die Säure in *α-Amido-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}CO_2H_{[3]}$, übergeführt. Diese schmilzt bei 172°, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich, aus welchem sie in schönen farblosen Blättern krystallisirt, sehr leicht in Alkohol. Durch Kochen ihrer verdünnten schwefels. Lösung mit Kaliumnitrit wird sie in o-Homosalicylsäure übergeführt, woraus sich ihre Constitution ergiebt. *β-Nitro-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[4]}(CO_2H)_{[3]}$, ist im Aeufseren der α-Säure sehr ähnlich, schmilzt aber bei 182°. Ihr *Baryumsalz* bildet kleine flache Nadeln, die selbst in der Hitze schwer, in der Kälte kaum löslich sind. Die durch Reduction entstehende *β-Amido-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}CO_2H_{[3]}$, krystallisirt aus heifsem Wasser, worin sie leichter

(1) JB. f. 1869, 572.

löslich ist, als die α-Säure, in kleinen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 132°. Ihre Constitution folgt aus der Ueberführung in p-Homosalicylsäure. Die von Kreusler (1) durch Oxydation von Nitroxylol erhaltene sogenannte p-Nitrotoluylsäure (Schmelzp. 211°) ist mit keiner der obigen identisch und kann, da sie aus dem Nitro-m-Xylol $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ entsteht, nur die Constitution $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ haben. — Bei dreistündigem Erhitzen von m-Toluylsäure mit der vierfachen Menge Pyroschwefelsäure auf 160 bis schliefslich 180° bilden sich ebenfalls zwei isomere Monosulfosäuren in annähernd gleicher Menge, welche sich nach dem Verdünnen der erkalteten Flüssigkeit durch etwas Eis gröfstentheils als krümelig krystallinische Masse ausscheiden. Bei etwas stärkerer Verdünnung krystallisirt zunächst die eine der Säuren, *β-Sulfo-m-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[4]}(CO_2H)_{[3]}$, in ziemlich grofsen rhombischen Tafeln aus, jedoch läfst sich weder hierauf, noch auf das verschiedene Verhalten der Salze eine annähernd vollständige Trennung von der zweiten oder *δ-Sulfo-m-toluylsäure* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(SO_3H)_{[5]}(CO_2H)_{[3]}$ gründen. Die Constitution der Säuren wurde aus dem Verhalten gegen schmelzendes Kali erschlossen, wobei die erstere in p-Homosalicylsäure, die letztere in die bisher nicht bekannte *symmetrische Oxytoluylsäure* oder *m-Homo-m-oxybenzoësäure* (2) übergeht. — Beim Eintritt des Broms, der Nitro- und der Sulfogruppe in die m-Toluylsäure werden somit je zwei Derivate gebildet; die Wahl der Stellungen ist in jedem der drei Fälle eine andere, doch so, dafs die β-Stellung in allen dreien vorkommt.

O. Jacobsen (3) hat, wie schon oben erwähnt wurde, die *symmetrische* oder *m-Homo-m-oxybenzoësäure* erhalten. Zur Darstellung derselben wird das aus m-Toluylsäure und Pyroschwefelsäure erhaltene Gemenge von Sulfosäuren in das Baryum-, dann in das Natriumsalz übergeführt und mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat geschmolzen. Die angesäuerte Lösung der Schmelze

(1) JB. f. 1866, 357. — (2) Siehe den folgenden Artikel. — (3) Ber. 1881, 2357.

wird im Dampfstrome destillirt, bis die Hauptmenge der p-Homosalicylsäure übergegangen ist, der Rückstand concentrirt, die ausgeschiedene Säure eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure auf 210° erhitzt, um den Rest der Homosalicylsäure und α-Oxyisophtalsäure zu zerstören, mit Aether ausgeschüttelt und die davon aufgenommene Säure zur Reinigung von Spuren γ-Oxyisophtalsäure in das Kalksalz übergeführt. Die *symmetrische Oxytoluylsäure* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}(CO_2H)_{[5]}$ wird von heifsem Wasser sehr leicht, von kaltem ziemlich leicht gelöst und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu grofsen durchsichtigen Prismen. Sie sublimirt in lockeren Massen sternförmig gruppirter Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie, abweichend von allen bekannten Isomeren, nicht flüchtig. Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie m-Kresol, durch concentrirte Salzsäure wird sie selbst bei 230° nicht gespalten. Das *Calciumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ca + 2\,H_2O$ ist leicht löslich und krystallisirt in sehr schönen grofsen harten Prismen, die schon unter 100°, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur ihr Krystallwasser verlieren. Das *Strontiumsalz* krystallisirt ebenfalls gut in harten glänzenden wasserfreien Prismen, das *Baryum-* und *Magnesiumsalz* trocknen zu einer gummiartigen Masse ein. Das *Bleisalz* bildet einen krystallinischen Niederschlag; es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heifser Lösung in kleinen derben wasserfreien Krystallen. Das *Silbersalz* wird ebenfalls durch Fällung erhalten; es ist in heifsem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt daraus in kleinen glasglänzenden wasserfreien Prismen. Das *Ammoniumsalz* ist sehr leicht löslich; es bildet eine weiche Masse von sehr feinen, zu rundlichen Gruppen vereinigten Nadeln. Seine Lösung giebt mit *Eisenchlorid* einen amorphen rehbraunen Niederschlag, in heifsem Wasser unlöslich, in sehr überschüssigem Eisenchlorid löslich (denselben giebt die freie Säure); mit *Kupfersulfat* nur bei grofser Concentration einen krystallinischen Niederschlag, aus warmen Lösungen scheidet sich beim Erkalten das *Kupfersalz* in kleinen harten, dunkel-

blaugrünen Krystallen ab, beim Kochen entsteht ein heller grünes basisches Salz. *Uranacetat* bewirkt einen gelblich-weifsen krystallinischen, in heifsem Wasser löslichen Niederschlag. Quecksilberchlorid und Salze von Zink, Cadmium, Mangan, Eisenoxydul, Kobalt und Nickel geben keine Fällung. — Der *Methyläther* $C_6H_7O_3 . CH_3$ ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig; er krystallisirt aus sehr verdünntem Weingeist in zarten, bei 92 bis 93° schmelzenden Blättchen.

O. Jacobsen (1) ist zu den vom *o-Xylenol* sich ableiten den *Oxysäuren* (2) gelangt, indem Er das o-Xylolsulfamid zu Sulfaminsäure oxydirte und diese mit Kaliumhydroxyd schmolz. Zu einer Lösung von 20 g des Sulfamids und 10 g Kalihydrat in 1 Liter warmem Wasser wird allmählich eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 3 l Wasser hinzugefügt und die Mischung bis zur Entfärbung auf 60 bis 70° erwärmt. Aus dem mit Salzsäure fast neutralisirten und auf 300 ccm eingedampften Filtrat scheidet sich noch etwas unverändertes Sulfamid aus, das noch concentrirte Filtrat erstarrt beim Ansäuern zu einem Krystallbrei, welcher aus zwei Säuren besteht. Dieselben werden vermittelst der Kaliumsalze getrennt. Die zuerst abgeschiedenen grofsen, glasglänzenden, rhomboëderartigen Krystalle sind das *Kaliumsalz* der *m-Homo-p-sulfaminbenzoësäure*. Dieselbe ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem nur wenig löslich und krystallisirt aus ersterem in schönen langen Nadeln. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht, Chloroform und Petroleumäther nur spurenweise. Schmelzpunkt 217° (Quecksilberfaden ganz eintauchend). Das *Ammoniumsalz* bildet derbe durchsichtige Prismen. Mit seiner Lösung giebt *Eisenchlorid* einen hellbraunen, im Ueberschufs unlöslichen Niederschlag. *Kupfersulfat* fällt nur aus der concentrirten Lösung allmählich hellblaue, würfelähnliche Krystalle des *Kupfersalzes*, welches sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe löst. *Silbernitrat* fällt ebenfalls langsam das in der Wärme leicht lösliche *Silbersalz* in langen seidenglänzenden Nadeln. *Bleinitrat* giebt nur in ziemlich con-

(1) Ber. 1881, 38. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 782.

centrirter, *Bleiessig* auch in verdünnter Lösung einen krystallinischen, in der Siedehitze leicht löslichen Niederschlag, *Mercurinitrat* eine voluminöse unlösliche, *Quecksilberchlorid* keine Fällung. Salzsäure führt die Säure bei 180 bis 190° in o-Toluylsäure über, schmelzendes Kalihydrat in *m-Homo-p-oxybenzoësäure* $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(OH)_{[4]}$ vom Schmelzpunkt 179°. Das *Calciumsalz* der letzteren bildet derbe, meistens zu Krusten vereinigte Krystalle mit 2 Mol. Wasser. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfällt sie in Kohlensäure und m-Kresol. Im Uebrigen werden die von Tiemann und Schotten (1) beschriebenen Eigenschaften bestätigt. — Die zweite oder *p-Homo-m-sulfaminbenzoësäure* ist in den Mutterlaugen des obigen Kalisalzes enthalten, welche erst nach langem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarren. Die Reindarstellung derselben wird durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser befördert. Gegen die anderen Lösungsmittel verhält sie sich wie die isomere Säure. Sie krystallisirt in schönen langen spröden Nadeln, welche bei 243° schmelzen. Das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind äufserst leicht löslich, ihre Reactionen gleichen denen der ersten Sulfaminsäure. Das *Kupfersalz* krystallisirt in grofsen hellblauen sechsseitigen Tafeln, das *Silbersalz* in kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen. Mit Salzsäure auf 180 bis 190° erhitzt giebt auch diese Säure reine o-Toluylsäure, mit Kalihydrat geschmolzen die bisher nicht bekannte *p-Homo-m-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CO_2H)_{[2]}(OH)_{[4]}$. Diese ist in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze noch erheblich leichter löslich als die vorbeschriebene isomere Säure. In Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht, in Chloroform nur wenig. Sie krystallisirt aus Wasser in ziemlich grofsen durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 172°, läfst sich unzersetzt sublimiren und ist mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig. Mit der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes giebt *Chlorbaryum* keine Fällung (auch nicht mit Ammoniak), *Eisenchlorid* einen hellbraunen Niederschlag, der in heifsem Wasser und in Eisenchlorid schwer löslich ist, *Bleinitrat*

(1) JB. f. 1878, 572.

eine geringe Trübung, *Bleiessig* einen starken krystallinischen, in heifsem Wasser löslichen Niederschlag. Das *Kupfersalz* (Rosetten hell blaugrüner, rhombischer Blättchen) und das *Silbersalz* sind ziemlich leicht löslich. Von Salzsäure wird die Säure selbst bei 210 bis 220° nicht angegriffen. — Beide obigen Sulfamintoluylsäuren liefern bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat eine *Sulfaminphtalsäure*, aus der durch Schmelzen mit Kalihydrat *Oxy-o-phtalsäure* mit den von Baeyer (1) und Schall (2) beschriebenen Eigenschaften erhalten wird.

A. Spiegel (3) fand die Methode Urech's (4) zur Darstellung von Nitrilen auch zur Bereitung von *Mandelsäurenitril* sehr geeignet; man behandelt zu diesem Zwecke Bittermandelöl nach der für die Darstellung des Atrolactinsäurenitrils aus Acetophenon angegebenen Weise (5). Beim Erhitzen mit dem doppelten Volum bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130 bis 140° liefert das Nitril quantitativ *Phenylchloressigsäure*, aus welcher durch kochende Alkalien leicht *Mandelsäure*, durch Ammoniak und Zinkstaub *Phenylessigsäure* dargestellt werden kann.

Nach F. Tiemann und L. Friedländer (6) ist das *Benzaldehydcyanhydrin* $C_6H_5 . CH(OH) . CN$ ein bei — 10° erstarrendes gelbes Oel, welches sich bei starkem Erhitzen zersetzt. Mit rauchender Salzsäure erstarrt es nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von *Mandelsäureamid*, $C_6H_5 . CH(OH) . CO . NH_2$, welches aus verdünntem Alkohol in zarten, bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirt und durch Kochen mit Salzsäure quantitativ in *Mandelsäure* übergeht. Durch die äquivalente Menge alkoholischen Ammoniaks wird das Benzaldehydcyanhydrin bei gewöhnlicher Temperatur in 6 bis 8 Stunden in *Phenylamidoacetonitril* $C_6H_5 . CH(NH_2) . CN$ verwandelt, welches beim Verdunsten als gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt. Durch vorsichtiges Eindampfen mit verdünnter Salzsäure wird dieses in *salzs. Phenylamidoacetonitril* (7), durch

(1) JB. f. 1878, 791. — (2) JB. f. 1879, 689. — (3) Ber. 1881, 239. — (4) JB. f. 1872, 458. — (5) Dieser JB. weiter unten. — (6) Ber. 1881, 1967. — (7) Plöchl, JB. f. 1880, 856.

rauchende Salzsäure in *salzs. Phenylamidoacetamid* $C_6H_5.CH(NH_2).CO(NH_2)$, HCl übergeführt, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in derben, in Alkohol schwer, in Aether unlöslichen Prismen erhalten wird. Das Phenylamidoacetamid wird durch Säuren und Basen sehr leicht in *Phenylamidoëssigsäure* $C_6H_5.CH(NH_2).COOH$ umgewandelt und konnte daher nicht rein abgeschieden werden. Von letzterer Säure werden noch folgende Verbindungen beschrieben. *Schwefels. Phenylamidoëssigsäure* krystallisirt in derben, sehr hygroskopischen Prismen. Aus phenylamidoessigs. Ammoniak werden durch Umsetzung mit den betreffenden Metallsalzen folgende *Salze der Phenylamidoëssigsäure* erhalten : *Kupfersalz,* hellblaue, sternförmig gruppirte Spiefse. *Zinksalz,* mikroskopische Blättchen. *Bleisalz,* weifser krystallinischer Niederschlag. *Baryumsalz,* $(C_8H_8NO_2)_2Ba$, feine, in heifsem Wasser leicht lösliche Blättchen. *Magnesiumsalz,* $(C_8H_8NO_2)_2Mg + {}^1/_2H_2O$, unschwer lösliche Blättchen. *Silbersalz,* $C_8H_8NO_2Ag$, feine, fast unlösliche prismatische Krystalle. Durch salpetrige Säure wird die Phenylamidoessigsäure nahezu quantitativ in Mandelsäure übergeführt. Dieselbe Umwandlung erleidet sie bei der Pankreasfäulnifs. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Phenylamidoessigsäure in *Benzylamin, Kohlensäure* und *benzylcarbamins. Benzylamin,*$(C_6H_5.CH_2)NHCOO.(C_6H_5.CH_2)H_3N$, dessen Krystalle sich von anhaftendem Benzylamin durch Auswaschen mit Aether befreien lassen. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, bei 99° schmelzenden Blättchen; durch Salzsäure wird es in Kohlensäure und Benzylamin gespalten.

Nach F. Tiemann und R. Piest (1) wirkt eine alkoholische *Methylaminlösung* auf *Benzaldehydcyanhydrin* erst bei 5- bis 6stündigem Erhitzen auf 60 bis 80° unter Bildung des *Nitrils* $C_6H_5.CH(NHCH_3)CN$. Dasselbe wird durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen der Lösung mit Kalilauge von beigemischtem Benzaldehyd befreit. Durch rauchende Salz-

(1) Ber. 1881, 1982.

säure wird es in *salzs. Phenylsarkosinamid* $C_6H_5.CH(NHCH_3)CONH_2, HCl$ übergeführt, welches nach längerem Stehen in Nadeln krystallisirt und durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden kann. Das freie, durch Ammoniak gefällte *Amid* bildet feine Nadeln, welche (vielleicht etwas Phenylsarkosin enthaltend?) bei 155° schmelzen. Durch fünfstündige Einwirkung von verdünnter Salzsäure wird es in *salzs. Phenylsarkosin* $C_9H_{11}NO_2, HCl$ umgewandelt. Aus diesem kann das freie *Phenylsarkosin* $C_6H_5.CH(NHCH_3)COOH$ durch Eindampfen mit überschüssigem Ammoniak und Ausziehen des Salmiaks mit wenig Wasser dargestellt werden. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heifsem, fast unlöslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Blättchen, die gegen 274° ohne Schmelzung sublimiren. — *Dimethylamin* wirkt noch träger als Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin; die aus dem Reactionsproduct zu erhaltende Dimethylamidophenylessigsäure scheint in Wasser löslicher zu sein als Phenylsarkosin.

F. Tiemann und K. Köhler (1) führten das schon von Erlenmeyer und Schäuffelen (2) dargestellte *Anisaldehydcyanhydrin (p-Methoxymandelsäurenitril)*, $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CN$, welches man in relativ gröfster Menge durch Digeriren von Anisaldehyd mit 28 procentiger Blausäure bei 120 bis 125° erhält, durch Behandlung mit rauchender Salzsäure in *p-Methoxymandelsäureamid*, $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CONH_2$, über. Von gleichzeitig gebildetem braunem Harz durch Aether befreit und aus Alkohol krystallisirt bildet es kleine, bei 159° schmelzende Blättchen. Die Ausbeute ist sehr gering. *p-Methoxymandelsäure*, $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)COOH$ (2), wurde direct aus dem rohen Anisaldehydcyanhydrin durch Kochen mit Alkohol und verdünnter Salzsäure dargestellt. Die Säure krystallisirt nach der umständlichen Reinigung aus Aether in eisartigen Gebilden, in welchen kleine Nadeln erkennbar sind. Sie ist leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, leicht in Alkohol, Aether,

(1) Ber. 1881, 1976. — (2) Bayr. Acad. Ber. 1877, 274.

Chloroform und Benzol. Schmelzpunkt 93°. Bei längerem Liegen an der Luft geht die Verbindung in ein braunes Harz über. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit *Kupfersalzen* einen amorphen grünen Niederschlag, $(C_9H_9O_4)_2Cu$, mit Silbernitrat ein weifses amorphes Silbersalz, $C_9H_9O_4Ag$, welches sich beim Trocknen rasch bräunt. Das *Baryumsalz*, mittelst Baryumcarbonat erhalten, bildet krystallinische Krusten. Die Ausbeute auch an der Säure ist gering (10 Proc.) Weit glatter als das Anisaldehydcyanhydrin läfst sich das aus diesem durch achtstündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 60 bis 80° entstehende ölige *p-Methoxyphenylamidoacetonitril* in die entsprechende *p-Methoxyphenylamidoëssigsäure*, $C_6H_4(OCH_3)CH(NH_2)COOH$, überführen. Die reine Säure löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser und wird durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt. Sie bildet feine weifse Nadeln, die gegen 225° sublimiren ohne zu schmelzen. In Alkohol und Aether ist sie fast unlöslich. Das *Kupfersalz*, $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$, fällt als hellblauer amorpher Niederschlag. — Dieselben haben ferner Acetophenoncyanhydrin theils mit Salzsäure behandelt und hierbei wie Spiegel (1) *Atrolactinsäure*, $C_6H_5 . C(OH)(CH_3)COOH$, erhalten, theils durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak in das Nitril der *α-Amidohydratropasäure* $C_6H_5 . C(NH_2)CH_3)COOH$ verwandelt. Die letztere Umwandlung ist nahezu vollständig; das ölige Nitril liefert mit Salzsäure behandelt in glatter Reaction die genannte Säure. Dieselbe ist in Wasser so leicht löslich, dafs sie sich erst nach fast vollständigem Verdunsten desselben abscheidet. Sie bildet weifse, atlasglänzende, federartig verzweigte Nadeln, die um 260° sublimiren ohne zu schmelzen. Ihre Metallsalze sind leicht löslich. Die salzs. Amidosäure geht durch Zersetzung mit Natriumnitrit glatt in Atrolactinsäure über, welche zweckmäfsig auf diese Art gewonnen wird.

C. Th. Thompson (2) fand, dafs die *Phenylglyoxylsäure* nicht direct nitrirt werden kann. Durch Lösen von Benzoyl-

(1) Dieser JB. weiter unten. — (2) Ber. 1881, 1185.

cyanid in stark abgekühlter Schwefelsäure und vorsichtiges Eintragen von Kaliumnitrat, wobei die Temperatur niemals über 0° steigen darf, und Eingießsen des Productes in Eiswasser wird ein Oel erhalten, aus dem sich alsbald m-Nitrobenzoësäure ausscheidet; die davon getrennte Flüssigkeit löst sich fast vollkommen in Salzsäure, aus dem geringen Rückstand läſst sich durch Waschen, Lösen in Kali, Fällen durch Kohlensäure und Umkrystallisiren *m-Nitrophenylglyoxylamid* vom Schmelzpunkt 151 bis 152° (1) isoliren. Leichter gelingt die Nitrirung des Phenylglyoxylamids, indem man dasselbe mit dem gleichen Gewicht Kaliumnitrat mischt und allmählich in Schwefelsäure von — 10° einträgt. Auch hierbei bildet sich eine beträchtliche Menge von m-Nitrobenzoësäure.

m-Nitrophenylglyoxylamid krystallisirt nach C. Bodewig (2) monosymmetrisch. a : b : c = 2,7288 : 1 : 1,1753; β = 71°35′. Citrongelbe kurzprismatische, nach der b-Axe etwas verlängerte Krystalle mit den Formen m = ∞P(110), n = ∞P2 (120), o = —P(111), x = —P2(122), l = —P∞(101), r = +P∞($\bar{1}$01), a = ∞P∞(100), c = 0P(001). Winkel l : a = 52°2′, c : a = 71°53′, n : n = 21°49′. Keine Spaltbarkeit. Die Auslöschungen sind parallel den Kanten a : l.

C. Brunner (3) fand, daſs auf das dem Orcin isomere *Toluhydrochinon* kohlens. Ammon nur wenig einwirkt, erhielt aber durch 36 stündiges Erhitzen desselben (40 g) in einem Digestor (4) mit *Kaliumdicarbonat* (130 g) und Wasser (110 ccm) unter Zusatz von 40 ccm einer concentrirten Lösung von schwefligs. Kali eine mit der Orsellinsäure isomere Säure $C_8H_8O_4$, die *Homooxysalicylsäure*. Zur Gewinnung derselben wird das Reactionsproduct angesäuert und mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug mit kohlens. Ammoniak behandelt (wobei das unveränderte Toluhydrochinon im Aether gelöst bleibt), die ammoniakalische Lösung angesäuert und wieder mit Aether aus-

(1) JB. f. 1879, 703. — (2) Zeitschr. Kryst. 5, 570. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 331; Monatsh. f. Chem. 1881, 458. — (4) Die Temperatur ist nicht angegeben.

ezogen. Die so erhaltene Säure (40 bis 45 Proc. des Hydro-ıinons) wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, end-ch durch partielle Sättigung mit Bleicarbonat und Entbleiung ıit Schwefelwasserstoff gereinigt. Sie krystallisirt aus ver-ünntem Alkohol in mikroskopischen, quergestreiften, schief ıombischen Blättchen, aus heifsem Wasser mit wechselndem Vassergehalt (2,2 bis 4 Proc.) Sie löst sich erst in 1366 Thln. Vasser von 8,2°, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und .ether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine .surblaue Färbung, die beim Stehen oder durch mehr Eisen-ılorid schön grün wird; sie reducirt neutrale Silberlösung in er Kälte, alkalische Kupferlösung sofort beim Erwärmen und iebt mit Bleiacetat erst nach einiger Zeit einen krystallini-:hen, mit basischem Bleiacetat einen im Ueberschufs löslichen iederschlag. Die Säure schmilzt bei 206 bis 210° unter Koh-ısäureabgabe (diese ist schon bei 185° nachweisbar). Das *aryumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet) bildet ine prismatische Nadeln, welche bei 130° 1 Mol. H_2O ver-eren. Das *Calciumsalz* $(C_8H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ (lufttrocken oder ei 100°) stellt mikroskopische Prismen dar und zersetzt sich berhalb 100°. Das *Bleisalz* $(C_8H_7O_4)Pb + 2H_2O$, aus einer armen verdünnt-alkoholischen Lösung der Säure durch Blei-:etat gefällt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, stellt ne weiche krystallinische Masse dar. Es verliert das Krystall-asser erst bei 140°. Das *Kaliumsalz* $C_8H_7O_4K$ scheidet sich beim usatz von alkoholischer Kalilösung zur ätherischen Lösung der äure als weifser Niederschlag aus, der sich an der Luft schnell räunt; es ist hygroskopisch, doch nicht zerfliefslich, sehr leicht islich in Wasser, löslich in Alkohol. Das *Natriumsalz* wird bei er Concentration im Vacuum als strahlig-krystallinische Masse rhalten. Die wässerigen Lösungen der Salze sind leicht zer-ɜtzlich und werden durch Eisenchlorid blau gefärbt. Zur Dar-:ellung des *Aethyläthers* wurde die absolut-alkoholische Lösung er Säure mit einigen Tropfen Schwefelsäure 20 Stunden am :ückflufskühler gekocht, dann mit Soda neutralisirt, mit Aether usgeschüttelt und aus heifsem, etwas Alkohol enthaltendem

Wasser umkrystallisirt. Nach abermaligem Krystallisiren aus Benzol und verdünntem Alkohol schmilzt er bei 97 bis 98°. Die Homooxysalicylsäure zerfällt bei 210 bis 220° in Kohlensäure und Toluhydrochinon; gleichzeitig entsteht eine geringe Menge eines flockigen, in Aether unlöslichen Condensationsproductes, welches man reichlicher erhält, indem man die Säure in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure löst und die (schön grüne) Lösung 4 bis 5 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Eintragen der Masse in Wasser scheidet sich der neue Körper in schön rothen Flocken aus. Dieselben werden ausgewaschen, getrocknet, mit Aceton digerirt, welches einen rothen Farbstoff auszieht, dann in Alkali gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt. Die Substanz entspricht der Formel $C_{16}H_{12}O_6$, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer, in warmem Aceton und Eisessig reichlicher löslich. In Kalilauge löst sie sich mit grüner, beim Erwärmen blauer Farbe. Im Kohlensäurestrom erhitzt sublimirt sie in schön carminrothen, über 300° schmelzenden Nadeln.

Phtalsäureanhydrid krystallisirt nach C. Bodewig (1) im rhombischen System. a : b : c = 0,5549 : 1 : 0,4173. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle sind von prismatischem Habitus, die Flächen o auch mit sphenoïdischer Entwicklung. Beobachtete Formen m = ∞P(110), o = P(111), q = $\check{P}\infty$(011). Winkel m : m = 58°3′, q : q = 45°18′. Vollkommen spaltbar nach m. Durch die Prismenfläche bemerkt man im convergenten polarisirten Lichte je eine Axe, in der Basis gelegen.

S. Gabriel (2) machte weitere (3) Mittheilungen über *Condensationsproducte aus Phtalsäureanhydrid.* Zur Entscheidung, ob der *Phtalylessigsäure* die ursprünglich gegebene $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.COOH$, oder die den Phtaleïnen analoge Formel $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C=CH.COOH \\ \diagdown CO - O \diagup\end{matrix}$ zukomme, wurde die von derselben

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 556. — (2) Ber. 1881, 919. — (3) JB. f. 1877, 660; f. 1878, 322.

lerivirende *Acetophenoncarbonsäure* mit Essigsäureanhydrid ınd Natriumacetat erhitzt und hierdurch ein *Acetylderivat* $C_9H_7(C_2H_3O)O_3$ erhalten, welches aus verdünntem Alkohol in angen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70,5 bis 71° krystallisirt und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwe'elkohlenstoff und Petroleumäther löst. Dasselbe ist in Alkaien unlöslich und daher als *Acetophenoncarbonessigsäureanhydrid*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH_2\\COO\,.\,C_2H_3O\end{matrix}\right.$, anzusehen, weshalb die Formel C_6H_4 $COCH_3)COOH$ der Acetophenoncarbonsäure der Formel $C_6H_4[C(OH)=CH_2]COOH$ vorzuziehen ist. — *Phenoxacetsäure* rerhält sich gegen Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Nariumacetat der Phenylessigsäure analog, d. h. es bildet sich ınter Entwicklung von Kohlensäure *Phenoxymethylenphtalyl*, $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5O\,.\,CH_2COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4(CO)_2$ $=CH\,.\,OC_6H_5$. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in ›reiten Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143,5°. Es löst sich n Alkalien nach längerem Kochen ohne Färbung auf; säuert nan die Lösung an, so entsteht eine Emulsion, welche sich ıach einiger Zeit zu gruppenförmig vereinigten Nadeln verlichtet. Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren ıus kochendem Wasser bei 110 bis 110,5° und bleibt alsdann ;ähflüssig. Sie hat die Formel einer *Phenoxyacetophenon:arbonsäure*, $C_6H_4(CO\,.\,CH_2\,.\,OC_6H_5)COOH$ und giebt ein weifses lockiges *Silbersalz* $C_{15}H_{11}AgO_4$. Das Phenoxymethylenphtalyl st isomer mit den *Methyläthern des Oxy- und Erythroxyanthra;hinons*, $C_6H_4(CO)_2=C_6H_3\,.\,OCH_3$, welche durch Digeriren der ›eiden Oxyanthrachinone mit Jodmethyl, Kali und Methylalkohol ıls gelbe, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Producte er›alten werden und beim Kochen mit Alkalien unter Rückbildung der Oxyanthrachinone zersetzt werden. — *p-Kresoxacetsäure* (1) giebt mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt *Kresoxymethylenphtalyl*, $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2=CH\,.$ OC_7H_7, schwach gelbliche, perlmutterglänzende Krystallblättchen,

(1) Dieser JB. weiter unten.

welche gegen 165° erweichen und bei 173 bis 174° schmelzen und sich schwer in siedendem Alkohol lösen. — Die Analogie, die sich nach Vorstehendem zwischen Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd (1) zeigt, tritt auch in dem Verhalten gegen Malonsäureäther und Acetessigäther (2) hervor, wenngleich hierbei nur spärliche Mengen der Condensationsproducte erhalten werden. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Malonsäureäther und Natriumacetat bilden sich unter Entweichen von Kohlensäure zwei Substanzen, nämlich das in Eisessig und den anderen üblichen Lösungsmitteln fast ganz unlösliche, in siedendem Nitrobenzol lösliche *o-Tribenzoylenbenzol*, $C_6(C_6H_4 . CO)_3$ (3) und eine aus heifsem Eisessig in feinen gelben, bei 217 bis 219,5° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_9H_6O_2$, welche als *Methylenphtalyl*, $C_6H_4(CO)_2=CH_2$, aufgefafst werden kann. Acetessigäther liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat unter Kohlensäureentwicklung ebenfalls *o-Tribenzoylenbenzol* und aufserdem einen Körper $C_{12}H_8O_2$, welcher aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt feine schwefelgelbe, bei 209 bis 211° schmelzende Nadeln darstellt.

M. Kuhara (4) hat durch successive Behandlung von Phtalylchlorid mit Ammoniak und Salzsäure einen mit dem *Phtalimid* isomeren Körper $C_6H_4(CO)_2NH$ erhalten. Er schmilzt bei 192° unter Zersetzung und sublimirt in Flocken, ist schon in kaltem Alkohol und Wasser (leichter in der Wärme) löslich und krystallisirt aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystallen. Eine Wiedergewinnung des Körpers gelang nicht, vielmehr wurde an seiner Stelle Phtalsäure-

(1) Dieses wirkt auf Phenoxacetsäure nach Oglialoro (JB. f. 1880, 875) allerdings unter Bildung von Oxyphenylzimmtsäure $C_6H_5CH=C(OC_6H_5)$ COOH, doch scheint es zuweilen nur von Verschiedenheiten im Verfahren abzuhängen, ob Kohlensäure austritt oder nicht, denn während Oglialoro (JB. f. 1878, 820) aus Natriumphenylacetat, Benzaldehyd und Acetanhydrid Phenylzimmtsäure erhält, bildet sich nach A. Michael (Am. Chem. J. **1**, 313) aus Benzaldehyd, Natriumacetat und Phenylessigsäure Stilben. — (2) Vgl. Claisen, dieser JB. S. 580. — (3) JB. f. 1878, 322. — (4) Chem. Centr. 1881, 457 aus Am. Chem. J. **3**, 26.

anhydrid erhalten. Wird Phtalylchlorid mit Ammoniakgas behandelt, so geht es in *Phtalimid* über. Concentrirt man eine Lösung von Phtalylchlorid in Ammoniak, so scheidet sich *Phtalaminsäure*, $C_6H_4(COOH)CONH_2$, ab. Bequemer wird letztere durch Kochen von Phtalimid (erhalten durch Einleiten von Ammoniak in einen Ballon, welcher gelinde erwärmtes Phtalsäureanhydrid enthält) mit Barytwasser und Fällen der mit Kohlensäure behandelten Flüssigkeit mit Alkohol dargestellt. Das *phtalamins. Baryum* ist ein amorphes, in Alkohol unlösliches Pulver; durch Kaliumsulfat wird es in das Kaliumsalz übergeführt.

O. Miller (1) machte weitere (2) Mittheilungen über die isomeren *Nitrophtalsäuren*. Er bezeichnet die sogenannte gewöhnliche nunmehr als *α-Nitrophtalsäure*, die Isonitrosäure als *β-Nitrophtalsäure*. ebenso ihre Derivate und zwar ist diese Bezeichnung in demselben Sinne aufzufassen, wie die der α- und β-Naphtalinderivate, da die α-Nitrophtalsäure durch Oxydation des α-Nitronaphtalins erhalten wird. Ueber die β-Nitrophtalsäure und ihre Derivate ist das Wesentlichste bereits mitgetheilt (2), nur bezüglich ihrer Trennung von der α-Säure ist nachzutragen, dafs Miller diese nunmehr auf das verschiedene Verhalten der beiden Säuren in alkoholischer Lösung gegen Salzsäuregas gründet; die β-Säure geht hierbei glatt in den neutralen Aether über, die α-Säure dagegen fast ausschliefslich in einen sauren Aether, der als solcher durch Sodalösung entfernt werden kann. Der *neutrale β-Nitrophtalsäureäther*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)_2$, schmilzt bei 34°; zur Abscheidung der Säure wird der Aether zunächst in das Kaliumsalz übergeführt (30 g werden in 60 g absolutem Alkohol gelöst, die auf dem Wasserbad erhitzte Lösung allmählich mit einer Lösung von 12 g Kalihydrat in 10 g Wasser versetzt), das ausgeschiedene farblose Salz mit Alkohol gewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Der *saure β-Nitrophtalsäureäther*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$, bildet sich neben dem ersteren nur in Spuren; er ist in Soda löslich und krystallisirt aus Wasser in dünnen langen Nadeln,

(1) Ann. Chem. **208**, 223. — (2) JB. f. 1878, 790.

welche an der Luft allmählich verwittern, bei 127 bis 128° schmelzen und ein lösliches, in feinen langen Nadeln krystallisirendes *Silbersalz* geben. *β-Nitrophtalsäureanhydrid*, $C_8H_3NO_5$, wird erhalten durch Erhitzen der Säure auf 170° bis zum Aufhören der Blasenbildung (bei 10 g etwa 1/2 Stunde). Der bräunliche gummiartige Rückstand sublimirt bei 210° im trockenen Luftstrome fast vollständig in farblosen verzweigten Krystallaggregaten. Das sublimirte Anhydrid schmilzt bei 114° und löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in Aether. Von Salzen der β-Säure werden neu beschrieben das *Kaliumsalz* $C_8H_3NO_6K_2$, welches sich in Wasser leicht löst und aus dieser Lösung durch Alkohol in mikroskopischen farblosen Tafeln oder Nadeln gefällt wird, und das *Zinksalz*, welches nicht ganz neutral erhalten werden konnte; specieller beschrieben werden das *Silber-* und *Baryumsalz*. — Die von früheren Autoren beschriebenen Verbindungen der (gewöhnlichen) Nitrophtalsäure beziehen sich nicht immer auf reine α-Nitrophtalsäure, weshalb Miller diese ebenfalls genauer untersucht hat. Die *α-Nitrophtalsäure* wird durch zweimaliges Krystallisiren der Rohsäure rein erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in blafsgelben Prismen oder Tafeln des klinorhombischen Systems (1), besonders schön aus verdünnter Schwefelsäure, oder durch Zersetzung des sauren Aethyläthers mit rauchender Salzsäure bei 120°. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie weit weniger löslich als die β-Säure. Sie kann, den vorhandenen Schmelzpunktsangaben zuwider, nicht ohne Anhydridbildung geschmolzen werden; im zugeschmolzenen Capillarröhrchen schmilzt sie bei 218°. *α-Nitrophtals. Zink*, $C_8H_3NO_6Zn$, ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem und scheidet sich daher beim Erhitzen einer Lösung der Säure mit Zinkoxyd oder -carbonat als krystallinischer Niederschlag aus, der beim Erkalten bis auf eine kleine Menge basischen Salzes wieder in Lösung geht. Kalt gesättigte, etwas freie Säure enthaltende Lösungen geben beim Erhitzen charakteristische spiefsförmige, weifse, zu Rosetten

(1) Costa, Ber. 1872, 899.

oder Krusten vereinigte wasserfreie Nadeln. Die Beschreibung des Salzes von Faust (1) paſst mehr zu dem der β-Säure. Das *Baryumsalz*, $C_8H_3NO_6Ba$, ist wasserfrei und wird durch Fällung erhalten. Aus heiſsen Lösungen scheidet es sich in mikroskopischen, beim Eindampfen in gröſseren gelblichen Blättchen aus. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, bildet aber, ähnlich dem β Salz, übersättigte Lösungen. Es kann ohne Veränderung aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden (das β-Salz wird hierbei etwas sauer). *Neutraler α-Nitrophtalsäureäther* bildet sich bei Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Säurelösung nur in geringer Menge (10 bis 15 Proc.) und wird besser aus dem Silbersalz dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen rhombischen Prismen und schmilzt bei 45°. Der *saure α-Nitrophtalsäureäther* krystallisirt aus heiſsem Wasser in schneeweiſsen, mehrere cm langen Nadeln; sein *Silbersalz*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)CO_2Ag$, wird aus heiſsem Wasser in farblosen Nadeln erhalten. *α-Amidophtalsäureäther* wird aus dem Nitroäther durch Salzsäure und Zinkstaub dargestellt und ist schwierig rein zu erhalten; er bildet ein geruchloses gelbes Oel. Durch Kaliumnitrit wird daraus α-Oxyphtalsäureäther und durch dessen Verseifung *α-Oxyphtalsäure* gewonnen. Sie entsteht auch durch Oxydation von Acet-α-Naphtol mit Chromsäure und Eisessig. Die mit Hülfe des Zinksalzes gereinigte Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(OH)(CO_2Ag)_2$, bildet farblose, mikroskopische, in Wasser schwer lösliche Blättchen, die sich am Licht bräunen.

Ad. Claus und O. May (2) berichteten über *Azophtalsäure*. Dieselbe wurde aus Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkt 219 bis 220° durch Reduction mittelst Natriumamalgam ge-

(1) JB. f. 1871, 631; Faust's Analyse des Zinksalzes ist unrichtig berechnet. — (2) Ber. 1881, 1330; May, Inauguraldissertation, Freiburg, 1880.

wonnen; aus der zur Syrupdicke concentrirten alkalischen Lösung scheidet sich das azophtals. Natron in schönen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt werden. Die *Azophtalsäure*, $C_{16}H_{10}N_2O_8$, wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Säuren als goldgelber Niederschlag gefällt und bildet getrocknet ein feines gelbes Pulver, das sich in viel kochendem Wasser löst und bei langsamem Erkalten in kleinen Krystallnädelchen ausscheidet. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. In Alkohol und Aether ist die Säure nicht löslicher als in Wasser. Sie beginnt bei etwa 220° sich zu bräunen, bei 230° zu schmelzen, schmilzt aber vollkommen erst bei 250° unter Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen giebt sie schon bei tieferen Temperaturen ein Sublimat, das aus feinen, gelblichweifsen Nädelchen besteht. Das *Natriumsalz*, $C_{16}H_6N_2O_8Na_4 + 10\,H_2O$, bildet grofse Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats und starkem Dichroïsmus, welche die Combination zweier monoklinen Prismen darstellen. Es verwittert bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber erst bei 110° wasserfrei. In Wasser ist es aufserordentlich leicht löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_{16}H_6N_2O_8K_4 + 6\,H_2O$, krystallisirt in feinen langen Nadeln von brauner Farbe und prachtvollem Metallglanz; es verliert das Krystallwasser bei 110° und ist an feuchter Luft zerfliefslich. Eine Lösung der Azophtalsäure in Ammoniak wird beim Eindampfen sauer und scheidet ein körniges Krystallpulver aus; das *neutrale Ammoniumsalz*, eine braune harzige Masse, scheint nicht zu krystallisiren. Das *Magnesiumsalz*, $C_{16}H_6N_2O_8Mg_2 + 18\,H_2O$, krystallisirt leicht in grofsen durchsichtigen, gelbrothen, luftbeständigen Krystallaggregaten, welche sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Das *Baryumsalz* ist ein in Wasser unlösliches gelbes Pulver, ebenso das ziemlich lichtbeständige *Silbersalz*, welches beim Erhitzen schwach verpufft. Das Kalksalz giebt bei der Destillation mit Kalk u. A. *Azophenylen*.

O. Jacobsen (1) hat die bis dahin unbekannte Xylylsäure $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[4]}CO_2H_{[3]}$, welche Er *Isoxylylsäure* nennt,

(1) Ber. 1881, 2110.

durch Erhitzen von Monobrom-p-xylol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther auf 110° und Verseifung des entstandenen Aethers dargestellt (1). Die Säure wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation ihres Calciumsalzes gereinigt. Die Isoxylylsäure ist in heifsem Wasser sehr wenig, in kaltem kaum löslich. Aus verdünnter heifser Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, bildet sie eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. In Alkohol ist sie äufserst leicht löslich. Sie ist wasserfrei, schmilzt bei 132° und siedet bei 268°, sublimirt schon weit unterhalb in langen, sehr zarten Nadeln und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist auch in der Hitze nur mäfsig löslich und bildet beim Verdampfen der Lösung strahlig-krystallinische, ziemlich harte Krusten. Beim Erhitzen mit Kalk liefert es reines, erst nahe unter 10° schmelzendes p-Xylol. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$, ist leicht löslich und bildet sehr kleine, zur compacten Masse vereinigte Nadeln, welche bei 100° im Krystallwasser schmelzen. Das *Kaliumsalz* krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung in langen Prismen oder Nadeln. Seine Lösung giebt mit *Silbernitrat* einen flockigen, aus heifser Lösung in kleinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, mit *Kupfersulfat* einen hellblaugrünen, amorphen, auch in der Hitze sehr wenig löslichen Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit in Rosetten mikroskopischer Nadeln umwandelt; mit *Bleinitrat* einen weifsen, in heifsem Wasser ziemlich löslichen, mit *Eisenchlorid* einen gelbbraunen Niederschlag, in heifsem Wasser, sowie in überschüssigem Eisenchlorid unlöslich. Das *Amid* der Säure (aus dem in der Kälte krystallisirenden Chlorid dargestellt) krystallisirt in langen, bei 186° schmelzenden Nadeln, die

(1) Als Nebenproduct entstehen hierbei erhebliche Mengen von Quecksilberdi-p-xylyl $(C_8H_9)_2Hg$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer in Aether und heifsem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzolkohlenwasserstoffen. Aus heifsem Toluol krystallisirt es in harten durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 123°. Bei der Destillation liefert es Di-p-Xylyl $(C_8H_9)_2$, welches aus Alkohol in langen, baumförmig verzweigten, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

sich sehr leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser lösen. — Durch Kaliumpermanganat wird die Isoxylylsäure zu einer einzigen Dicarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}CH_{3[4]}$, oxydirt, welche Jacobsen *β-Xylidinsäure* nennt. Diese ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen büschelförmig vereinigten Nadeln. Aus überhitzter (220 bis 230°), am besten salzs. Lösung scheidet sie sich in deutlicheren kleinen rhombischen Tafeln aus. Aus heifsem Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten in warzenförmigen Gruppen sehr kleiner glasglänzender Nadeln. Sie schmilzt zwischen 320 und 330° und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur in glasglänzenden Krystallen. Das *Baryumsalz* trocknet zu einer amorphen Masse ein, das *Zinksalz* ist, wie das der Xylidinsäure, in der Kälte sehr leicht, in der Hitze sehr schwer löslich. Das *Ammoniaksalz* bildet eine strahlig-krystallinische, sehr leicht lösliche Masse; seine Lösung giebt mit *Kupfersulfat* einen flockigen hellblauen, mit Zinksulfat keinen Niederschlag (Unterschied von Isoxylidinsäure) (1). Das *Silbersalz* ist in heifsem Wasser reichlich löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen, harten Krystallwarzen ab. Von den beiden möglichen Constitutionsformeln der Säure entscheidet Jacobsen sich für die obige, theils wegen der Unfähigkeit der Säure, selbst beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein Anhydrid zu bilden, theils weil die aus ihr dargestellte Sulfosäure beim Schmelzen mit Kali eine Oxysäure liefert, die von Salzsäure selbst bei 225° nicht angegriffen wird (2) und daher als Homologes der γ-Oxyisophtalsäure $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}(CH_3)_{[4]}(OH)_{[5]}$ anzusehen ist. Diese Oxysäure ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. Sie schmilzt erst nahe über 270°. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, die ihrer Salze einen hellbraunen Niederschlag.

(1) JB. f. 1872, 598. — (2) Eine Eigenschaft, die nach Jacobsen nur denjenigen Säuren zukommt, bei denen Carboxyl- und Hydroxylgruppe sich in m-Stellung befinden.

E. Erlenmeyer (1) hat *Phenyl-β-chlorpropionsäure* erhalten durch längeres (zweijähriges) Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Zimmtsäure in Eisessig. Sie läfst sich von der unveränderten Zimmtsäure durch Schwefelkohlenstoff trennen. Natriumcarbonat scheidet aus ihr schon in der Kälte Styrol ab. *Phenyldichlorpropionsäure* wird durch Sättigen einer Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff mit Chlor und Verdunsten in weifsen, bei 162 bis 164° schmelzenden Blättchen erhalten. Durch kochendes Wasser wird sie viel langsamer zersetzt als die Bromverbindung, durch Sodalösung schon in der Kälte. Beim Destilliren damit wurde die der Gleichung $C_6H_5CHCl-CHCl-COONa = C_6H_5-CH=CHCl + CO_2 + NaCl$ entsprechende Menge *Chlorstyrol* erhalten. *Phenylvinyläther*, $C_6H_5-CH=CH-OC_2H_5$, entsteht durch Erhitzen des letzteren mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat oder besser Natriumäthylat auf 180° und bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 217° und dem spec. Gewicht 0,9812 bei 0°, welche beim Erhitzen mit Wasser in *Phenyläthylaldehyd* und Alkohol zerfällt. *p-Nitrophenylglycidsäure* entsteht neben *p-Nitrochlorstyrol* und *p-Nitrophenylchlormilchsäure* durch Behandlung von p-nitrozimmts. Natron mit einer Unterchlorigsäurelösung. Sie bildet kleine Krystalle, die sich mit Chlorwasserstoff leicht zu p-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure verbinden.

Nach O. Rebuffat (2) krystallisirt *zimmts. Baryum* in in Prismen oder Blättchen von der Formel $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$. Beide Formen gaben in das *Calciumsalz* übergeführt identische Producte von der Formel $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$.

P. Friedländer (3) erhielt durch Eintragen von *p-Nitrozimmtsäureäther* in eine abgekühlte Mischung von 6 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Salpetersäure (50° B.) eine Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O_6$, welche also die Zusammensetzung eines Dinitrozimmtsäureäthers besitzt, jedoch die zweite Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten mufs, wie ihre Oxydation durch

(1) Ber. 1881, 1867. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 165. — (3) Ber. 1881, 2575.

Chromsäure und Eisessig zu *p-Nitrobenzoësäure* und durch andere Oxydationsmittel (z. B. chroms. Kali und Eisessig) zu *p-Nitrobenzaldehyd* beweist. Sie krystallisirt aus Aether in dicken hellgelben Tafeln, schmilzt bei 109 bis 110° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die analoge *Methylverbindung* krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Beide haben schwach saure Eigenschaften. Auch die freie p-Nitrozimmtsäure giebt ein höher nitrirtes, aus Aceton in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 196 bis 197° krystallisirendes Product.

Nach K. Haushofer (1) krystallisirt der *p-Nitromonobromzimmtsäureäthylester*, $C_6H_4(NO_2)CH . CBr . COOC_2H_5$, rhombisch. a : b : c = 0,5272 : 1 : 0,1932. Lichtgelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle der Combination p = ∞P(110), q = ∞P̆2(120), c = 0P(001), d = P̄∞(101), seltener a = ∞P̄∞(100) und b = ∞P̆∞(010). Stets von monosymmetrischem Habitus durch Kleinheit oder Fehlen des einen Paares von d, das herrschende Paar meist treppenförmig vertieft. Unvollkommen spaltbar nach c. Winkel p : p = 55°36′, d : p = 72°16′.

o-Aethylamidozimmtsäure wird nach E. Fischer (2) leicht erhalten durch mehrstündiges Kochen von o-Amidozimmtsäure (10 Thle.) mit Jodäthyl (10 Thle.), Aetzkali (3,6 Thle.), Alkohol (40 Thle.) und Wasser (15 Thle.). Beim Verdunsten des Alkohols bleibt die Aethylamidosäure gemengt mit unveränderter Amidosäure und anderen Producten als dunkel gefärbtes Oel zurück, welches in heifser verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäure wieder abgeschieden und mit Aether extrahirt wird. Wird die schwefels. Lösung desselben mit Natriumnitrit versetzt, so scheidet sich *o-Nitrosoäthylamidozimmtsäure*, $C_6H_4 . C_3H_3O_2 . N(C_2H_5)NO$, als rasch erstarrendes Oel ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet diese schwachgelbe Blättchen, welche bei 149° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösen. Bei der Reduction mit Zink

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 136. — (2) Ber. 1881, 482.

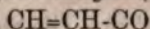
ıd Essigsäure in alkoholischer Lösung entsteht eine Hydrazinure, welche Fehling'sche Lösung reducirt.

E. Fischer (1) berichtet über *o-Hydrazinzimmtsäure.* Zur arstellung von *o-Diazozimmtsäure* wird o-Amidozimmtsäure (2) Thle.) in Salzsäure (5 Thle. von 1,19 spec. Gewicht) und 'asser (50 Thle.) gelöst und zu der erkalteten Lösung Natriumtrit in geringem Ueberschufs gesetzt, wodurch sich die Kryalle der salzs. Amidosäure sehr bald in ein gelbliches Pulver ɪrwandeln, das gewöhnlich ein Gemenge des salzs. und salɪters. Salzes der Diazozimmtsäure ist. Die Salze der letzteren nd in Wasser schwer löslich und relativ beständig. Das *itrat* scheidet sich aus lauwarmer Lösung beim Erkalten fast farblosen kurzen Krystallen $C_9H_7O_2N_2NO_3$ aus. Es verɪfft beim Erhitzen heftig; kochendes Wasser führt es in *Cumarsäure* über. In alkalischer Lösung ist die Diazoverbinɪng selbst beim Kochen beständig; in schwefligs. Alkalien löst e sich in der Kälte leicht, unter Bildung von diazosulfons. ılzen. Zur Darstellung der Hydrazinzimmtsäure wird Diazommtsäure oder die mit Natriumnitrit behandelte Lösung der midosäure sammt dem suspendirten Niederschlage in eine kalte ösung von neutralem Natriumsulfit eingetragen, die entstandene ınkelrothe Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch inkstaub entfärbt, filtrirt, mit festem Kochsalz gesättigt und it Essigsäure versetzt, worauf sich das sulfons. Salz in feinen ɪlben Nadeln abscheidet. Dasselbe ist sehr leicht löslich und ducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Durch ılzsäure wird es beim Kochen sehr leicht in Schwefelsäure ıd Hydrazinzimmtsäure gespalten, welche theilweise in ihr neres Anhydrid übergeht. Auf Zusatz von überschüssigem lkali scheidet sich das *Hydrazinzimmtsäureanhydrid*, $C_9H_8N_2O$, farblosen Oeltröpfchen ab, welche bald zu feinen Nadeln starren; es schmilzt bei 127° und ist unzersetzt flüchtig. In ɪifsem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt beim Erılten aus; durch concentrirte Alkalien wird es fast vollständig

(1) Ber. 1881, 478. — (2) JB. f. 1880, 865.

abgeschieden. Concentrirte warme Salzsäure löst das Anhydrid leicht, beim Erkalten scheidet sich ein *Hydrochlorat* in kurzen Prismen aus, welches in verdünnter kalter Salzsäure nur unter theilweiser Zersetzung löslich ist (Aether entzieht der Lösung Anhydrid). Das Hydrazinzimmtsäureanhydrid reducirt, abweichend von allen übrigen secundären Hydrazinen, weder alkalische Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Seine warme salzs. Lösung bildet mit Natriumnitrit unter lebhafter Gasentwickelung *Carbostyril* (2); es besitzt daher nach Fischer

CH=CH-CO



die Formel C_6H_4 N-NH_2; das Fehlen der Imidogruppe erklärt die Unlöslichkeit in Alkalien.

P. Friedländer und H. Ostermaier (1) theilten eine Untersuchung des *Carbostyrils* mit. Zur Darstellung desselben fanden Sie nur die Methode von Morgan (2), Behandlung des o-Nitrozimmtsäureäthers mit Schwefelammonium, zweckmäfsig. Bei Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium wird neben Carbostyril ein *Oxycarbostyril* erhalten, das sich zum Theil beim Erkalten des Reactionsgemisches als Ammoniaksalz in glänzenden Blättchen ausscheidet, zum Theil aus dem Filtrat, nachdem dasselbe zur Trockene verdampft, mit sehr verdünnter heifser Natronlauge extrahirt und durch Einleiten von Kohlensäure vom Carbostyril befreit ist, durch Schwefelsäure gefällt wird. Das *Carbostyril* schmilzt bei 198 bis 199°. Es giebt mit Alkalien und Erdalkalien Salze, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* werden durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen gefällt. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_6NO)_2Ba$, bildet glänzende, schwer lösliche Blättchen. Zu den Schwermetallen besitzt das Carbostyril keine Verwandtschaft. *Aethylcarbostyril*, $C_9H_6NO . C_2H_5$, wird durch Erwärmen gleicher Moleküle Carbostyril, Jodäthyl und Kalihydrat dargestellt und nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abdestillirt; es bildet ein dickflüssiges, in sehr niedriger

(1) Ber. 1881, 1916. — (2) JB. f. 1877, 788.

Temperatur krystallinisch erstarrendes Oel von durchdringendem süſslichem und an Chinolin erinnerndem Geruch, welches bei 250° unter geringer Zersetzung siedet. Das Aethylcarbostyril ist eine starke tertiäre Base, welche zerflieſsliche Salze bildet; das *Platindoppelsalz* krystallisirt gut, das *Ferrocyanat* ist ein schwer löslicher krystallinischer Niederschlag. Von Alkalien wird das Aethylcarbostyril nicht angegriffen, durch Erwärmen mit Salzsäure in Carbostyril zurückgeführt. Das *Oxycarbostyril*, $C_9H_7NO_2$, schmilzt bei 190,5° und sublimirt in feinen Nadeln. Es ist im Allgemeinen schwerer löslich als Carbostyril, in kaltem Wasser fast nicht, schwer in heiſsem löslich, aus dem es in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen krystallisirt. Das Oxycarbostyril ist eine starke einbasische Säure, welche Carbonate zersetzt. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind löslich und werden durch Alkali in glänzenden Blättchen gefällt, das *Barymsalz*, $(C_9H_6NO_2)_2Ba$, bildet verfilzte, weiſse, schwer lösliche Nadeln. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge, das *Eisenoxydulsalz* von ziegelrother, das *Oxydsalz* von violettbrauner Farbe. Hierdurch, sowie durch intensive Rothfärbung der wässerigen Lösung bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure ist das Oxycarbostyril charakterisirt. Saure Reductionsmittel verwandeln es glatt in Carbostyril, Natriumamalgam in alkalischer Lösung in ein Condensationsproduct. *Aethyloxycarbostyril*, $C_9H_6(C_2H_5)NO_2$, wird wie das Aethylcarbostyril erhalten, ist jedoch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Aus einer Mischung von Aether und Ligroïn krystallisirt es in mehrere cm langen dicken Prismen, welche bei 73° schmelzen und fast unzersetzt destilliren. Es ist eine starke Base. Das salzs. Salz ist sehr zerflieſslich, das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt gut. Durch saure Reductionsmittel wird es direct in Carbostyril übergeführt. — Uebermangans. Kali in alkalischer Lösung oxydirt das Oxycarbostyril zu *o-Nitrobenzoësäure*, das Carbostyril zu *Isatin* und einer sehr sauerstoffreichen S..

G. Merling (1) theilte eine Untersuchung über *Additionsproducte der Atropasäure* (2) mit. Er fand die Angabe von Kraut (3) über die Bildung einer amorphen Säure beim Erhitzen von Atropasäure mit Salzsäure auf 137° bestätigt; dieselbe ist wahrscheinlich mit Ladenburg's (4) Tropid identisch. Wird Atropasäure (10 g) mit bei 0° gesättigter Salzsäure (200 ccm) 5 Stunden lang auf 100° erhitzt, so entsteht *β-Chlorhydratropasäure*, $C_6H_5 . CH(CH_2Cl)COOH$, identisch mit der von Spiegel (5) aus Acetophenon dargestellten Säure. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, scheinbar rechtwinkeligen Täfelchen vom Schmelzpunkt 86 bis 88° und zersetzt sich erst gegen 170°. Im trockenen Luftstrom sublimirt sie zum Theil unzersetzt. Im Gegensatz zu der Angabe von Spiegel wird sie schon durch Kochen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat, ja schon durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in *Tropasäure* übergeführt; gleichzeitig entsteht eine geringe Menge Styrol. Dieselbe Chlorhydratropasäure bildet sich, jedoch weit langsamer, aus Atropasäure und Salzsäure bei Zimmertemperatur. Trockenes Salzsäuregas wird bei 0° von Atropasäure nicht aufgenommen. — Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit Atropasäure bei 100° zu fast reiner β-Bromhydratropasäure, bei 0° zu einem Gemenge von α- und β-Bromhydratropasäure, wie sich aus den bei der Zersetzung der Säuren mit Soda entstehenden Producten ergiebt. Die *β-Bromhydratropasäure*, $C_6H_5 . CH(CH_2Br)COOH$, krystallisirt aus heifsem Schwefelkohlenstoff in kleinen, bei 93 bis 94° schmelzenden Prismen, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser lösen und erst bei etwa 150° zersetzen. Beim Kochen mit kohlens. Kali liefert sie neben etwas Styrol Tropasäure. Ihre ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Verdunsten

(1) Ber. 1881, 330; Ann. Chem. **209**, 1. — (2) Dieselbe war zum Theil nach Spiegel [siehe (5)] aus Acetophenon dargestellt; hierbei wurde die Bildung einer beträchtlichen Menge *Triphenylbenzol* (Engler und Berthold, JB. f. 1874, 449) beobachtet. — (3) JB. f. 1868, 565. — (4) JB. f. 1879, 719. — (5) Dieser JB. S. 813.

β-*Amidohydratropasäure*, $C_6H_5.CH(CH_2.NH_2)COOH$, als Krystallpulver. Aus heifsem Wasser krystallisirt diese in prachtvoll glänzenden Blättchen oder aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 169 bis 170°. *α-Bromhydratropasäure*, $C_6H_5CBr(CH_3)COOH$, kann in reinem Zustande nur durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Atrolactinsäure erhalten werden. Sie krystallisirt aus mit Ligroïn überschichteter Schwefelkohlenstofflösung in grofsen, durchsichtigen, allseitig gut ausgebildeten Tafeln; unkrystallisirbare Mutterlaugen werden hierbei nicht beobachtet. Sie schmilzt nicht ganz constant bei 90 bis 91° und zersetzt sich schon wenige Grade darüber. Beim Erwärmen mit Sodalösung liefert sie reine Atrolactinsäure ohne Spur eines Kohlenwasserstoffs. In starkem Ammoniak löst sie sich unter Zischen; beim Verdunsten der Lösung wird jedoch Atrolactinsäure und *keine* Amidosäure erhalten, welche somit auf diesem Wege aus der α-Säure nicht darstellbar ist. Beim Ueberleiten von Bromwasserstoff bei 0° über Atropasäure entsteht ebenfalls nur α-Säure. Eine Beimischung von β-Bromhydratropasäure zur α-Säure drückt den Schmelzpunkt um 20° und mehr herab; ein solches Gemisch liefert bei der Zersetzung durch kohlens. Alkalien Tropasäure und Atrolactinsäure. Merling schliefst aus Seinen Versuchen, dafs Fittig und Wurster (1) ein derartiges Gemisch in Händen gehabt haben. — *α-Chlorhydratropasäure*, $C_6H_5.CCl(CH_3)COOH$, wird durch Lösen von Atrolactinsäure in bei 0° gesättigter Salzsäure erhalten; die Lösung trübt sich und erstarrt nach einigen Stunden fast vollständig zu einem Krystallbrei der gechlorten Säure. Diese wird am leichtesten aus Ligroïn krystallisirt erhalten, schmilzt bei 73 bis 74° und zersetzt sich bei etwa 110°. Beim Kochen mit kohlens. Natron entwickelt sie *kein* Styrol.

A. Spiegel (2) hat *Tropasäure* und *Atrolactinsäure* synthetisch aus Acetophenon dargestellt und (nach vorübergehender unrichtiger Deutung der Tropasäurebildung) auch aus diesen Synthesen die Formeln $C_6H_5.C(OH)(CH_3)COOH$ für die Atro-

(1) JB. f. 1879, 714. — (2) Ber. 1881, 235, 1352.

lactinsäure und $C_6H_5.CH(CH_2.OH)COOH$ für die Tropasäure abgeleitet. Tropft man nach der Methode von Urech (1) unter Abkühlung rauchende Salzsäure (1 Mol.) zu feuchtem Cyankalium (etwas über 1 Mol.), welches mit *Acetophenon* (1 Mol.) überschichtet ist, so wird letzteres in das *Nitril der Atrolactinsäure*, $C_6H_5.C(OH)CH_3)CN$, übergeführt, welches sich über dem Chlorkalium als braunes Oel abscheidet. Dasselbe löst sich in bei 0° gesättigter Salzsäure unter Erwärmung auf; nach einigen Stunden trennt sich die Lösung in zwei Schichten, in deren unterer eine reichliche Salmiakabscheidung zu bemerken ist. Verjagt man den überschüssigen Chlorwasserstoff durch Abblasen und kocht mit Natronlauge, so geht *Atrolactinsäure* in Lösung, während Ammoniak und unverändertes Acetophenon überdestilliren. Wird das rohe Atrolactinsäurenitril aber mit dem doppelten Volum bei 0° gesättigter Salzsäure 3 bis 4 Stunden auf 130° erhitzt, so geht es in *Chlorhydratropasäure*, $C_6H_5.CH(CH_2Cl)COOH$, über. Diese wird aus der oberen öligen Schicht, welche sich beim Erkalten der Lösung abscheidet, durch kohlens. Natron ausgezogen und durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen durch Ligroïn gereinigt. Sie bildet farblose glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 88 bis 89°. In Aether, Alkohol, Benzol und heifsem Chloroform ist sie leicht, in Ligroïn schwerer löslich. In kochendem Wasser löst sie sich ziemlich reichlich und scheidet sich beim Erkalten in öligen Tropfen ab, die zu nadelförmigen Krystallen erstarren. Die von Ladenburg (2) aus Tropasäure durch Phosphorchlorid erhaltene, bei 85° schmelzende Chlorhydratropasäure ist mit vorstehender als identisch anzusehen. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie in *Atropasäure* übergeführt; durch Erhitzen mit Wasser wird sie nicht verändert und durch Sodalösung erst bei 120 bis 130° in *Tropasäure* verwandelt. Bezüglich ihrer Bildung ist anzunehmen, dafs die zuerst aus dem Nitril der Atrolactinsäure gebildete Säure $C_6H_5.CCl(CH_3)COOH$ unter Abspaltung von Chlor-

(1) JB. f. 1872, 458. — (2) JB. f. 1879, 719.

asserstoff in Atropasäure $C_6H_5 . C(COOH)=CH_2$ übergeht, elche sich alsdann wieder mit Chlorwasserstoff in entgegensetzter Anordnung der Bestandtheile verbindet.

H. Kast (1) macht in einer Mittheilung über *Atrolactinsäure* u. s. w. zunächst nähere Angaben über die Darstellung er Atrolactinsäure aus Atropasäure und giebt die Beschreibung er von Grünling untersuchten Krystalle derselben wie folgt: rystallsystem rhombisch; a : b : c = 0,7253 : 1 : 0,5708. Die im Theil farblosen, meist trüben Krystalle sind dünntafelig ach $\infty\breve{P}\infty$. Beobachtete Formen : P, $\infty\bar{P}2$, $\infty\breve{P}\infty$, ausahmsweise ∞P und $\infty\bar{P}\infty$. Winkel P : P = 48°17′ und 3°45′. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach 0P, deutlich ach $\infty\breve{P}\infty$. Ebene der optischen Axen ist $\infty\bar{P}\infty$. Die mit er Atrolactinsäure isomere *Phenylmilchsäure* krystallisirt in länzenden *wasserfreien* Nadeln. *Phenylmilchs. Baryum*, $(C_9H_9O_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in eifsem leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten in krystallinischen Wärzchen ab; es wird erst bei 155 bis 160° unter leichzeitiger geringer Zersetzung wasserfrei. *Phenylmilchs. Zink*, $(C_9H_9O_3)_2Zn + 1^1/_2 H_2O$, ist erheblich schwerer löslich als atroctins. und scheidet sich immer nur als krystallinisches Pulver as, das nicht mehr vollständig in Lösung geht. Es verliert as Krystallwasser schon bei 100 bis 110°. Aufserdem wird henylmilchsäure beim Kochen mit Baryumhydroxyd, analog er Tropasäure, in Zimmtsäure übergeführt, während Atroctinsäure dadurch unverändert bleibt. In abgekühlter, bei 0° esättigter Bromwasserstoffsäure löst sich Atrolactinsäure leicht uf und alsbald beginnt die Abscheidung von reiner krystalliischer Bromhydratropasäure. — Die schon früher (2) erwähnte ersetzung der Dibromhydratropasäure durch kohlens. Natron a Acetophenon und Kohlensäure erleidet die Säure nur, wenn e mit einer Lösung von $1^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 oder auch 3 Mol. NaOH auf je ein Mol. die Säure digerirt wird. Beträgt aber

(1) Ann. Chem. 208, 24. — (2) Anschütz und Kinnicutt, JB. f. 1879, 722.

die Menge des Alkalis das vierfache von jener, so bildet sich (bei gewöhnlicher Temperatur) nur wenig Acetophenon, dagegen eine neue Säure, die *Atroglycerinsäure*, $C_9H_{10}O_4$, nach der Gleichung : $C_9H_8Br_2O_2 + 2NaOH = C_9H_{10}O_4 + 2NaBr$. Dieselbe wird nach dem Abdestilliren des Acetophenons und Ansäuern durch Ausziehen mit Aether gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, zu Warzen vereinigten Krystallen vom Schmelzpunkt 146° ab. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ca$, krystallisirt in harten rosettenartigen Drusen, das *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ba$, in glänzenden Blättchen oder Krusten. Der Atroglycerinsäure kommt zufolge ihrer Bildung die Constitutionsformel $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH)COOH$ zu, sie ist demnach mit der Phenylglycerinsäure (1) isomer. Versuche, eine isomere Säure aus Dibromhydrozimmtsäure zu erhalten, führten, unabhängig von der Quantität des angewendeten Alkalis, stets zur Bildung von Bromstyrol.

L. Rügheimer (2) bestätigte die Auffassung der aus Dichloräthylbenzol gewonnenen, bei 59,5 bis 62° schmelzenden Säure als *Aethylatrolactinsäure* (3), $C_6H_5.C(CH_3)(OC_2H_5)COOH$, indem Er dieselbe aus Bromhydratropasäure darstellte, welche nach Fittig und Wurster (4) durch kohlens. Natron in Atrolactinsäure übergeführt wird. Die freie Bromhydratropasäure giebt bei der Zersetzung mit Natriumäthylat wesentlich Atropasäure, ihr Aethyläther dagegen einen *Aethylatrolactinsäureäther*, welcher, mit Barytwasser verseift, eine mit der obigen identische Aethylatrolactinsäure lieferte.

Dibrombrenztraubensäure liefert nach C. Böttinger (5) mit Benzol ein Condensationsproduct, die *Dibromatrolactinsäure*: $CHBr_2\text{-}CO\text{-}COOH + C_6H_6 = CHBr_2\text{-}C(OH)(C_6H_5)\text{-}COOH$. Zur Darstellung derselben trägt man feingepulverte Dibrom-

(1) Anschütz und Kinnicutt, JB. f. 1879, 722. — (2) Ber. 1881, 446. — (3) JB. f. 1880, 873. — (4) JB. f. 1879, 714. — (5) Ber. 1881, 1235; vgl. diesen JB. S. 768.

brenztraubensäure (deren Bereitung genauer beschrieben wird) in die 20fache Menge kalt gehaltener concentrirter Schwefelsäure ein und setzt Benzol zu, wodurch sofort eine eigenthümliche Farbenerscheinung hervorgerufen wird. Die gebromte Säure löst sich bei häufigem Umrühren alsbald auf und nach einigen Stunden scheidet sich das Reactionsproduct als ein Krystallkuchen auf der Flüssigkeit ab. Die dicke Flüssigkeit wird dann in kalt gehaltenes Wasser eingetragen, wodurch sich das Condensationsproduct als weifse krystallinische Masse abscheidet. Es wird nach dem Auswaschen aus Chloroform umkrystallisirt. Die Dibromatrolactinsäure krystallisirt hieraus in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 167°. Sie löst sich ziemlich leicht in Benzol und heifsem Schwefelkohlenstoff und scheidet sich aus diesen Medien in langgestreckten vierseitigen tafelartigen Gebilden ab. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, durch heifses wird sie zersetzt unter Bildung von *Acetophenonbromür*, CH_2Br-CO-C_6H_5 (1), Bromwasserstoff und Kohlensäure. Durch Natriumamalgam wird sie in *Atrolactinsäure* (2) übergeführt. — *Methyldibromatrolactinsäure*, $C_{10}H_{10}Br_2O_3$ (3), wird in analoger Weise mit Hülfe von Toluol erhalten. Sie krystallisirt aus trockenem Aether in derben Prismen, aus Chloroform in feinen Nadeln und schmilzt bei 163°. Sie zersetzt sich mit warmem Wasser in Kohlensäure und *Methylacetophenonbromür*, einen stechend riechenden Körper, welcher bei 55° schmelzende Blätter oder breite Nadeln bildet. Durch Natriumamalgam wird sie in *Methylatrolactinsäure* verwandelt. Dieselbe ist in Wasser äufserst leicht löslich, geht aber leicht in Aether über; sie krystallisirt in vierseitigen Tafeln.

O. Jacobsen (4) hat Seine Untersuchung über die vom *Mesitylen sich ableitenden Sulfamin-* und *Oxysäuren* im Zusammenhange mitgetheilt. Zur Ergänzung des früheren Referates (5) ist zunächst Folgendes nachzutragen. *o-Sulfaminmesitylens. Calcium*, $[C_6H_2(CH_3)_2SO_2NH_2 . CO_2]_2Ca + 5 H_2O$, ist sehr leicht

(1) Hunnius, JB. f. 1877, 628. — (2) JB. f. 1880, 872. — (3) Ber. 1881, 1577. — (4) Ann. Chem. 206, 167. — (5) JB. f. 1879, 706.

löslich und krystallisirt aus der fast syrupdicken Lösung in glasglänzenden Prismen. Das *Natriumsalz* bildet eine aus flachen Nadeln bestehende, seideglänzende Krystallmasse. Seine Lösung giebt mit den Salzen von Magnesium, Mangan, Zink und Cadmium keine Fällung, mit *Eisenchlorid* einen hellbraunen, mit *Bleiacetat* keinen, mit *Bleinitrat* einen flockigen amorphen, in viel heifsem Wasser löslichen, mit *basischem Bleiacetat* einen in Wasser unlöslichen Niederschlag (beide letzteren Niederschläge lösen sich in neutralem Bleiacetat); mit *Quecksilberchlorid* entsteht bei einiger Concentration ein voluminöser Niederschlag, der sich in der Hitze ziemlich leicht löst und beim Erkalten in Form sternförmig gruppirter Nadeln auskrystallisirt, mit *salpeters. Quecksilberoxyd* ein flockiger unlöslicher, mit *Silbernitrat* ein voluminöser Niederschlag, der aus viel heifsem Wasser in mikroskopischen rhombischen Blättchen auskrystallisirt. Bei tagelangem Kochen von Mesitylensulfamid mit stark überschüssigem Chromsäuregemisch entstehen als Nebenproducte Essigsäure und eine Sulfaminuvitinsäure. Zur Darstellung von *p-Sulfaminmesitylensäure* werden 100 g Sulfamid und 50 g Kalihydrat in 2 Liter heifsem Wasser gelöst, hierzu allmählich 200 g übermangans. Kali, in 3 Liter Wasser gelöst, zugesetzt und das Gemisch 12 Stunden auf 50 bis 60° erwärmt. Das concentrirte Filtrat wird mit Salzsäure fast neutralisirt, von hierdurch ausgeschiedenem Sulfamid abfiltrirt, dann durch überschüssige Salzsäure beide Sulfaminsäuren gefällt. Man trennt sie durch die Calciumsalze, von denen sich das der p-Säure zuerst ausscheidet, und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, zuletzt aus Weingeist. Von den Salzen ist noch das *Calciumsalz* $[C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2)CO_2]_2Ca + 2H_2O$ beschrieben, welches in der Kälte nur mäfsig löslich ist und in derben glasglänzenden Prismen krystallisirt. Das *Natriumsalz* krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in langen Spiefsen. Seine Lösung giebt mit Magnesium-, Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzen keine Fällung, mit *Eisenchlorid*, Quecksilberchlorid und Quecksilbernitrat dieselben Reactionen wie die o-Säure, mit *Bleinitrat* sowie auch mit *Bleiacetat* einen flockigen, in heifsem

Wasser ziemlich löslichen, mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der aus viel heifsem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. — Die oben erwähnte *Sulfaminuvitinsäure* wird in reichlicher Menge durch weitere Oxydation der o-, wie der p-Sulfaminmesitylensäure gewonnen, weshalb ihr die Formel $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}(SO_2.NH_2)_{[4]}CH_{3[5]}$ zukommt. Je 25 g der Sulfaminsäure werden unter Zusatz von kohlens. Kali in 1 Liter Wasser gelöst, dazu allmählich eine warme Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser gesetzt, die Mischung 12 Stunden auf 50 bis 60°, zuletzt auf 100° erwärmt. Hierbei bleibt ein Theil der Sulfaminmesitylensäure unverändert, während ein anderer zu Sulfamintrimesinsäure oxydirt wird. Die vom Manganoxyd abfiltrirte Lösung wird auf 1,5 Liter eingedampft und mit Salzsäure schwach angesäuert; nach einiger Zeit scheidet sich die Sulfaminmesitylensäure ab, deren Rest durch Aether entfernt werden kann. Die Lösung wird weiter concentrirt, bis sie beim Erkalten zum halbflüssigen Krystallbrei gesteht, dann mit dem etwa gleichen Volum concentrirter Salzsäure verrieben und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten fast reine *Sulfaminuvitinsäure* hinterläfst. Aus der salz. Lösung krystallisirt bei weiterem Verdampfen zuerst *saures sulfouvitins. Kalium* in Blättern oder rhombischen Tafeln, dann *saures sulfamintrimesins. Kalium* als weifse, langfaserige Masse, welche durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure und Aether von den letzten Spuren der Sulfaminuvitinsäure befreit und durch Krystallisation sehr leicht von einander getrennt werden können. Die Sulfaminuvitinsäure wird stets als *Anhydrosäure* $C_9H_7NSO_5$ abgeschieden. Diese löst sich in etwa 20 Thln. kochendem Wasser, schwer in kaltem und krystallisirt in kleinen durchsichtigen, meist zu Büscheln vereinigten Prismen. In Alkohol und Aether ist sie äufserst leicht, in Chloroform sehr wenig löslich und krystallisirt daraus in Krystallwarzen bezw. feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 270 bis 272°. Das *Baryumsalz* $C_9H_7NSO_6Ba$ ist eine ziemlich schwer lösliche, undeutlich krystallinische Masse. Das *Kaliumsalz* $C_9H_7NSO_6K_2$ bildet eine leicht lösliche, aus langen Nadeln bestehende Masse; aus der

heifsen, mit Salzsäure versetzten Lösung krystallisirt das *saure Kaliumsalz* $C_9H_8NSO_6K$ in rechtwinkelig vierseitigen, oft sternförmig vereinigten Blättern aus. Das *Ammoniumsalz*, eine leicht lösliche Krystallmasse, giebt mit *Eisenchlorid* einen hellrehbraunen, mit *Kupfersulfat* einen hellblauen krystallinischen Niederschlag, der sich in viel heifsem Wasser, in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe löst. *Bleiacetat* giebt eine amorphe, in Essigsäure, sowie in viel heifsem Wasser lösliche und beim Erkalten krystallinisch sich ausscheidende Fällung, *Silbernitrat* eine gelatinöse, allmählich krystallinisch werdende, *Quecksilberoxydnitrat* eine unlösliche Fällung. Keinen Niederschlag geben Quecksilberchlorid, Mangan-, Zink-, Magnesiumsalze, sowie neutrale oder ammoniakalische Chlorcalciumlösung. — Das oben erwähnte *saure sulfouvitins. Kalium*, $[C_6H_2CH_3(CO_2)_2SO_3]_2H_4K + 2H_2O$, ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt in grofsen Blättern oder rhombischen Tafeln, giebt mit Bleiacetat einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag (der sich aus heifser Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet). Die durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhaltene *Sulfouvitinsäure* krystallisirt am leichtesten aus einer etwas Schwefelsäure enthaltenden Lösung in kleinen derben Spiefsen. Ihr *normales Baryumsalz* $(C_9H_5SO_7)_2Ba_3$ scheidet sich beim Verdampfen in leichten, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Krusten aus. Bei 12,5° lösen 100 Thle. Wasser 3,23 Thle., in der Hitze etwas weniger. Das *normale Kaliumsalz* ist leicht löslich. Mit seiner Lösung (1 : 10) giebt *Eisenchlorid* : braunrothe Färbung (auch in der Hitze), *Kupfersulfat* : erst beim Kochen krystallinischen blauen Niederschlag, *Bleinitrat* oder *-acetat* : voluminösen Niederschlag, beim Erhitzen dichter und krystallinisch werdend, *basisches Bleiacetat* : voluminösen, amorphen, *Silbernitrat* : voluminösen Niederschlag, in der Wärme ziemlich löslich und beim Erkalten sternförmig gruppirte flache Nadeln abscheidend, *Mercurinitrat* : gelatinösen Niederschlag, Quecksilberchlorid, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Kobaltsalze keine Fällung. Die gesättigte Lösung des *sauren*

Kaliumsalzes verhält sich gegen *Bleiacetat* wie oben beschrieben, gegen *basisches Bleiacetat* und *Mercurinitrat* wie die des neutralen Salzes, gegen alle anderen Reagentien indifferent. Die Bildung der Sulfouvitinsäure ist auf Zersetzung der Sulfaminuvitinsäure durch die angewendete Salzsäure zurückzuführen. — Durch Schmelzen der vorstehenden Sulfaminuvitinsäure sowie der Sulfouvitinsäure mit Kalihydrat entsteht die schon vorläufig (1) beschriebene *o-p-Oxyuvitinsäure.* Das *normale Baryumsalz* derselben, $C_6H_2(OH)(CH_3)(CO_2)_2Ba$, scheidet sich aus der ziemlich concentrirten Lösung als warzig gelatinöse Masse aus. Das *normale Calciumsalz* wird durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und etwas Kalkmilch dargestellt; die aus der stark eingedampften Lösung ausgeschiedene feinnadelige Krystallmasse verwandelt sich an der Luft in derbe, harte, klare Krystalle von der Formel $C_9H_6O_5Ca + 2H_2O$. Ein *saures Calciumsalz* $(C_9H_7O_5)_2Ca + 2H_2O$ bildet sich beim Erhitzen der Säure mit unzureichendem Calciumcarbonat und scheidet sich, da es schwerer löslich ist, vor dem neutralen Salz in warzenförmigen Gruppen sehr kleiner Nadeln aus. Ein *basisches Calciumsalz* $(C_9H_5O_5)_2Ca_3$ (bei 100° getrocknet) bildet sich aus dem neutralen durch Erwärmen mit Kalkmilch oder Zusatz von Zuckerkalklösung; est ist amorph und fast unlöslich. Mit der Lösung des *normalen Natriumsalzes* (sehr leicht lösliche mikroskopische Nadeln) giebt *Eisenchlorid :* in concentrirter Lösung schmutzig braunrothen Niederschlag, in verdünnter höchst intensive rein rothe Färbung, *Kupfersulfat :* apfelgrünen, amorphen Niederschlag, *Silbernitrat :* gelatinösen Niederschlag, aus heifsem Wasser in Blättchen krystallisirend, *Bleiacetat :* flockigen, fast ganz unlöslichen, *Cadmiumsulfat :* krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erhitzen leicht löst und beim Erkalten in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet. *Zinksulfat* giebt mit beiden Oxyuvitinsäuren (o-p und Di-o-) erst in der Hitze einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst, *Mercurinitrat* mit beiden eine ganz unlösliche Fällung. Der durch Einleiten von Salzsäure in die alko-

(1) JB. f. 1880, 876.

holische Lösung und Destillation mit Wasserdampf erhaltene *Diäthyläther* bildet allmählich erstarrende Oeltropfen, aus dem Destillationsrückstande scheidet sich beim Erkalten der in kaltem Wasser fast unlösliche *saure Aethyläther* $C_6H_2(OH)(CH_3)(CO_2C_2H_5)CO_2H + H_2O$ in langen Nadeln aus, die zu einer blätterigen Masse zusammentrocknen. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv purpurroth gefärbt. Das *Calciumsalz* $(C_9H_6O_5 . C_2H_5)_2Ca$ bildet feine, in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer lösliche Nadeln. Die o-p-Oxyuvitinsäure liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis 210° ein festes Kresol, das in der Kalischmelze reine Salicylsäure giebt (1). – Das oben erwähnte *saure sulfamintrimesins. Kalium* $C_6H_2(SO_2NH_2)(CO_2)_3H_2K + 2 H_2O$ ist in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Aether wird es nicht zersetzt. Seine Lösung giebt mit *Eisenchlorid* einen hellbraunen, mit *Kupfersulfat* einen hellblauen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, mit *Zinksulfat* keine, mit *Bleiacetat* eine flockige Fällung. *Salpeters. Quecksilberoxyd* erzeugt einen amorphen, ganz unlöslichen, *Quecksilberchlorid* dagegen nur in concentrirter Lösung einen krystallinischen, in heifsem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 210 bis 220° geht es in *saures tri-*

(1) Wie schon früher (JB. f. 1880, 876) berichtet wurde, hat Jacobsen aus reiner Di-o-Oxyuvitinsäure neuerdings p-Kresol erhalten. Das früher aus nicht ganz reiner Säure erhaltene, für o-Kresol gehaltene Phenol, hat sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von Phenol und p-Kresol erwiesen, welches Gemenge beim Schmelzen mit Kali besonderen Versuchen zufolge Salicylsäure liefert. Das Phenol war aus einer Verunreinigung der Oxyuvitinsäure durch α-Oxyisophtalsäure entstanden und diese wiederum ist auf eine secundäre Reaction beim Schmelzen der o-Oxymesitylensäure mit Kali zurückzuführen. Wird diese Säure nämlich mit 5 Thln. Kalihydrat schnell auf eine so hohe Temperatur gebracht, dafs sich ziemlich plötzlich auf der Schmelze eine ölig fliefsende Schicht abscheidet, so besteht diese aus der Kaliumverbindung des flüssigen *α-m-Xylenols*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(OH)_{[4]}$ welches aus der o-Oxymesitylensäure auch durch Salzsäure abgespalten wird; bei weiterem Schmelzen mit Kali geht dieses Xylenol in die bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure und in α-Oxyisophtalsäure über.

mesins. Kalium, durch Schmelzen mit Kali in *Oxytrimesinsäure* $C_9H_6O_7$ über, welche bis auf die Reaction gegen Eisenchlorid (durch das keine dunkelrothe, sondern eine röthlichbraune Färbung entstand) alle von Ost (1) beschriebenen Eigenschaften besafs.

O. Jacobsen (2) hat, wie schon S. 822 Anm. (1) angegeben wurde und in theilweiser Bestätigung einer früheren Beobachtung von Fittig und Hoogewerff, gefunden, dafs *o-Oxymesitylensäure* bei schnellem hohem Erhitzen mit Kalihydrat glatt in Kohlensäure und flüssiges (1, 3, 4) Metaxylenol zerfällt. Sie kann auch umgekehrt, im Gegensatz zu einer Angabe von Wroblewsky (3), aus diesem Xylenol durch Behandlung von Natrium und Kohlensäure gewonnen werden und zwar namentlich bei Zusatz eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs mit vorzüglicher Ausbeute, so dafs diese Methode zur Darstellung der o-Oxymesitylensäure die empfehlenswertheste ist. Als Material kann flüssiges Rohxylenol dienen.

S. Gabriel (4) stellte *p-Kresoxacetsäure* $C_7H_7 . O . CH_2COOH$ dar durch Eindampfen eines mit Natronlauge schwach übersättigten Gemisches von p-Kresol und Monochloressigsäure bis zu dicklicher Consistenz, Lösen und Ansäuern. Die anfangs ölig ausgeschiedene Säure krystallisirte aus siedendem Wasser in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 135 bis 136°. Das *Silbersalz* $C_7H_7 . O . CH_2 . COOAg$ ist ein in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag.

G. Körner und A. Menozzi (5) erhielten durch abwechselnde Behandlung von *Tyrosin* mit je 5 Mol. Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung aufser Jodkalium, Trimethylamin und methyl-p-cumars. Kali ein in harten farblosen Tafeln und Prismen krystallisirendes Kalisalz $C_{13}H_{19}O_3NJK$, das sich in Wasser, ziemlich leicht auch in warmem Alkohol, wenig in kaltem löst. Dasselbe zerfällt beim Erwärmen mit

(1) JB. f. 1876, 593. — (2) Ber. 1881, 43. — (3) Dessen Angaben über die so entstehende „Xyletinsäure" (JB. f. 1868, 459) abweichende sind. — (4) Ber. 1881, 923. — (5) Gazz. chim. ital. **11**, 549 (Ausz.).

Kalihydrat in Trimethylamin und *Methyl-p-cumarsäure* (1), welche durch Addition von Wasserstoff in *Methyl-p-hydrocumarsäure* (1) übergeht, weshalb ihm die Formel $C_6H_4(OCH_3)$ $C_2H_3[N(CH_3)_2CH_3J]COOH$ zugeschrieben werden kann.

W. H. Perkin (2) bestimmte unter denselben Bedingungen den Siedepunkt des *Cumarins* zu 290,0°, des *Propionylcumarins* zu 292,5°, des *Butyrylcumarins* zu 299,0°. Das Refractionsäquivalent des *Cumarins* ist nach Gladstone für A 71,17, für D 73,22, für H 83,29. *Propionylcumarin* krystallisirt nach L. Fletcher im rhombischen System. a : b : c = 2,1950 : 1 : 0,4001. Beobachtete Flächen : a = 100, b = 010, n = 101, g = 601, p = 111, d = 121, selten e = 131. Vorherrschend b. Winkel 110 : 100 = 65°31′; 011 : 010 = 68°12′; 101 : 001 = 10°20′. *Butyrylcumarin* krystallisirt im monosymmetrischen System. a : b : c = 1,192 : 1 : 0,694; β = 67°18′. Flächen a = 100, m = 110, c = 001, p = 111, w = 430. Winkel 001 : 100 = 112°42′, 110 : 010 = 42°17′, 011 : 010 = 57°22′. Die Krystalle sind sehr zerbrechlich, meist zerbrochen, Fläche m häufig gekrümmt in der Zone mc.

M. Fileti (3) bestätigte gegenüber der Ansicht von Lippmann und Lange (4) auf's Neue die Existenz der bei 104° schmelzenden *Amidocuminsäure* (5). Dieselbe wird, jedoch nicht immer, durch sehr langsames Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung erhalten und bildet zarte durchsichtige Täfelchen, die sehr leicht, schon durch Druck, trübe werden und alsdann bei 129° schmelzen. *Acetylamidocuminsäure* bildet feine, bei 248 bis 250° schmelzende, sehr schwer lösliche Nadeln. *Nitrocuminsäure* scheidet sich aus dem *nicht* mit Wasser verdünnten Nitrirungsgemisch nach einiger Zeit in grofsen Krystallen aus, welche beim Drücken oder Reiben stark phosphoresciren.

L. Plöschl (6) fand, dafs die Darstellungsmethode der

(1) Methyl-p-oxyphenylacrylsäure resp. Methyl-p-oxyphenylpropionsäure von Perkin (JB. f. 1877, 792). — (2) Chem. Soc. J. **39**, 439. — (3) Gazz. chim. ital. **11**, 12; Ber. 1881, 525 (Ausz.). — (4) JB. f. 1880, 878. — (5) JB. f. 1874, 655; f. 1875, 747. — (6) Ber. 1881, 1316.

Cyanhydrine aus Aldehyden durch nascirende Blausäure nach Urech (1) auch bei der Darstellung der *Propylphenylglycolsäure* (2) gute Dienste leistet. In mit Aether verdünntes Cuminol wird die nöthige Menge Cyankalium eingetragen und unter Kühlung durch Eiswasser die erforderliche Menge rauchender Salzsäure zugetropft. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende ölige Nitril wird in rauchender Salzsäure gelöst und die nach 1- bis 2tägigem Stehen fest gewordene Mischung nach Zusatz von Wasser destillirt. Mit den Wasserdämpfen gehen die etwaigen Verunreinigungen des Cuminols über, während Propylphenylglycolsäure nebst etwas Harz zurückbleibt; man reinigt sie durch Lösen in kohlens. Natron, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit kaltem Wasser, welches das Harz ungelöst läfst. Die Säure schmilzt bei 158° und löst sich bei 21° in 530 Thln. Wasser, etwas leichter in kochendem. Die entsprechende *Amidosäure* erhält man aus dem Cuminhydramid. Blausäure wirkt auf dieses wie auf Hydrobenzamid (3) ein unter Bildung eines Diimidodinitrils, welches beim Zersetzen mit Salzsäure und Wasser zunächst wieder Cuminol und Amidonitril liefert, das dann weiter in die Amidosäure übergeführt wird. Die *Cuminamidoëssigsäure* schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Aether und Alkohol lösen sie nicht. Die Säure verbindet sich mit einem Mol. Salzsäure und giebt ein krystallisirtes Kupfersalz. — Aus *Salicylaldehyd* wird in derselben Weise ein öliges Cyanhydrin erhalten, das sich in Salzsäure mit rother Farbe löst. Verdünnt man nach eintägigem Stehen mit Wasser, so scheidet sich ein braunrothes Harz ab; dem noch rothgefärbten Filtrat entzieht Aether die *Salicylglycolsäure*, welche beim Stehen über Schwefelsäure syrupös bleibt. Nach der Behandlung mit Thierkohle stellt sie eine nur schwach gelbe, stark saure Flüssigkeit dar, die mit Calcium- und Zinkcarbonat leicht lösliche krystallisirte Salze liefert. Wird die ursprüngliche

(1) JB. f. 1872, 408. — (2) Raab, JB. f. 1875, 592. — (3) J. Plöchl, JB. f. 1880, 856.

wässerige Lösung der Salicylglycolsäure nicht vollständig mit Aether erschöpft, so scheidet sich beim Eindampfen derselben neben Salmiak ein braunes Oel ab, das krystallinisch erstarrt und nach Analyse und Verhalten als das *innere Anhydrid der Salicylglycolsäure* $C_6H_4.CH(OH)COO$ zu betrachten ist.

W. H. Perkin (1) theilte eine weitere (2) ausführliche Untersuchung über die isomeren *Methyl-o-oxyphenylacrylsäuren* sowie deren Homologe mit. Die *α-Säure* krystallisirt auch aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, sowie aus Schwefelkohlenstoff sehr schön. Die Krystalle gehören nach L. Fletcher, der auch die weiter unten mitgetheilten krystallographischen Untersuchungen angestellt hat, dem klinorhombischen System an. a : b : c = 0,677 : 1 : 1,122, β = 87°12′. Winkel 001 : 100 = 92°48′, 110 : 010 = 55°56′, 011 : 010 = 41°45′. Beobachtete Formen a = 100, r = 102 (gekrümmt), p = 111, l = 011, m = 110. Die Säure wird auch durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Einwirkung des Lichtes in die β-Säure verwandelt und zwar durch den Einflufs der violetten und ultravioletten Strahlen. Ihr *Baryumsalz* $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$ bleibt beim Verdunsten der Lösung zuerst als syrupöse Masse zurück, welche plötzlich krystallinisch wird; nach einiger Zeit verschwinden die kleinen Krystalle und werden durch gröfsere durchsichtige ersetzt. Der Methyläther siedet nach neuerer Bestimmung bei 275 bis 276°; sein spec. Gewicht bei 15° ist 1,1404; bei 30° 1,1277 gegen Wasser von gleicher Temperatur. Die *β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure* schmilzt nach neuerer Angabe bei 178 bis 179°. Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 0,444 : 1 : 0,807, β = 64°41′. Winkel 001 : 100 = 115°19′; 110 : 010 = 68°7′; 011 : 010 = 53°54′. Beobachtete Formen a = 100, b = 010, m = 110, l = 011. Meist tafelförmig nach a. Ihr *Methyläther* $C_{11}H_{12}O_3$ wird durch Behandlung des mit Phosphorchlorid dargestellten Chlorids mit Methylalkohol gewonnen; er ist eine dicke, stark lichtbrechende Flüssig-

(1) Chem. Soc. J. **39**, 409. — (2) JB. f. 1877, 793.

keit vom Siedepunkt 293° und spec. Gewicht bei 15° 1,1486, bei 30° 1,1362 gegen Wasser von derselben Temperatur. — Die folgenden Aethylverbindungen werden analog den Methylverbindungen dargestellt. *α-Aethyl-o-oxyphenylacrylsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5)$-CH=CH-COOH, bildet schöne, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, leicht löslich in Alkohol und siedendem Schwefelkohlenstoff, mäfsig in Petroleumäther und wird durch Erhitzen in die β-Säure verwandelt. Ihr Aethyläther $C_{13}H_{16}O_3$ siedet bei 290 bis 291°, das spec. Gewicht ist bei 15° 1,084, bei 30° 1,074. *β-Aethyl-o-oxyphenylacrylsäure* krystallisirt aus heifsem Alkohol beim Erkalten in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 135°. Ihr Aethyläther, mittelst des Chlorids bereitet, ist eine ölige, bei 302 bis 304° siedende Flüssigkeit. Die Refraction vorstehender Aether wurde von J. H. Gladstone bestimmt, wie folgt :

Substanz	Temp.	μ_A	μ_D	μ_H	Refractionsäquivalent		Dispersionsäquivalent
					A	H	
α-Methyl-o-oxyphenylacrylsäuremethyläther	8° 10,5°	1,5577 1,5572	1,5727 1,5718	1,6428 1,6421	93,42	107,58	14,16
β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäuremethyläther	9,5° 10,0°	1,5722 1,5722	1,5912 1,5905	1,6860 ? 1,6818 ?	95,10	113,66	18,56
α-Aethyl-o-oxyphenylacrylsäureäthyläther	10,0°	1,5438	1,5579	1,6298	109,76	127,11	17,35

Hiernach ist das Refractionsäquivalent ungewöhnlich hoch.— Die α- und β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäuren liefern theils identische theils verschiedene Derivate. Identische Derivate entstehen durch Behandlung mit Natriumamalgam, mit Salpetersäure (von 1,5 spec. Gewicht) und mit überschüssigem Bromdampf. Sie besitzen die nachstehend beschriebenen Eigenschaften. *Methyl-o-oxyphenylpropionsäure (Methylmelilotsäure)*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2$-CH_2-COOH, bildet bei 92° schmelzende Krystalle, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, mäfsig in Petroleumäther, wenig in siedendem Wasser. Das *Baryumsalz* bildet seideglänzende Nadeln, das *Silbersalz* einen amorphen, aus kochender wässeriger

Lösung krystallinischen Niederschlag. *Methyl-o-oxydinitrophenylacrylsäure,* $C_{10}H_8(NO_2)_2O_3$, krystallisirt aus siedendem Alkohol, in dem sie mäfsig löslich ist, in orangebraunen, bei 192 bis 193° unter geringer Zersetzung schmelzenden Nadeln. In Chloroform ist sie fast unlöslich, in alkoholischer Kalilösung mit kirschrother Farbe löslich. *Methyl-o-oxybromphenyldibrompropionsäure,* $C_{10}H_9Br_3O_3$ = $C_6H_3Br(OCH_3)$-CHBr-CHBr-COOH, krystallisirt aus heifsem Benzol, in dem sie mäfsig löslich ist, in warzigen Massen und schmilzt unter Zersetzung bei 185 bis 188°. Durch Ammoniak und verdünnte Alkalilösungen wird sie, besonders beim Erwärmen, zersetzt unter Ausscheidung eines krystallinischen resp. öligen Products. Beim Destilliren mit Natriumacetatlösung liefert sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff *Dibrom-o-vinylanisol* $C_6H_3Br(OCH_3)$ -C_2H_2Br als hellgelbes zähes Oel; beim Kochen mit starker Kalilauge unter Abspaltung von 2 HBr. *Methyl-o-oxybromphenylpropiolsäure,* $C_6H_3Br(OCH_3)C{\equiv}C$-COOH, welche bei 168° unter Zersetzung schmilzt und aus heifsem Benzol in kurzen weifsen Nadeln krystallisirt. Bei Einwirkung von nur 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst auf eine eben solche Lösung von α- oder β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure entstehen zwei isomere *Methyl-o-oxyphenyldibrompropionsäuren,* $C_6H_4(OCH_3)$ CHBr.CHBr-COOH. Die α-Säure schmilzt bei ungefähr 156° unter Zersetzung, die β-Säure etwas höher. 100 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen 0,074 Thle. α-, 0,4 Thle. β-Säure; 100 Thle. Chloroform 1,927 Thle. α-, 6,64 Thle. β-Säure Beide lösen sich in Aether leicht. Die α-Säure wird durch Bromdampf in *Methyl-o-oxydibromphenyldibrompropionsäure* $C_{10}H_8Br_4O_3$ übergeführt; diese bildet, aus Benzol krystallisirt, glänzende, bei 200 bis 202° schmelzende Krystalle. Die α- wie die β-Säure geht bei der Behandlung mit kalter concentrirter Kalilauge in ein und dieselbe *Methyl-o-oxyphenylbromacrylsäure* $C_{10}H_9BrO_3$ über, welche bei 169,5 bis 171° schmilzt und unzersetzt destillirt und aus siedendem Schwefelkohlenstoff in kleinen Prismen krystallisirt; 100 Thle. des letzteren lösen bei 14° 0,32 Thle. Säure. Kochende verdünnte Kalilauge führt sie in *Methyl-o-oxyphenylpropiolsäure*

$C_6H_4(OCH_3)C \equiv C$-COOH über, glänzende, bei 124 bis 126° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, mäfsig in Benzol, schwierig in Schwefelkohlenstoff lösen. — Eigenthümlich ist das Verhalten des α- und *β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäuremethyläthers* gegen Brom in Schwefelkohlenstoff. Der α-Aether liefert hierbei als Hauptproduct einen bei 125° schmelzenden *α-Methyl-o-oxyphenyldibrompropionsäure-Methyläther* $C_{11}H_{12}Br_2O_3$ neben kleinen Mengen einer isomeren, bei 68° schmelzenden β-Verbindung (1), der β-Aether als Hauptproduct die letztere Verbindung neben beträchtlichen Mengen der bei 125° schmelzenden (2). Diefs Verhalten erinnert an das der isomeren Hydrobenzoïne gegen Phosphorchlorid. Beide Verbindungen werden durch alkoholisches Kali in die obige Methyl-o-oxyphenylbromacrylsäure übergeführt. Die Aethyläther verhalten sich ähnlich, doch wurde nur der *α-Aethyl-o-oxyphenyldibrompropionsäureäther* $C_{13}H_{16}Br_2O_3$ krystallisirt erhalten. Schmelzpunkt 78°. Kalte alkoholische Kalilösung zersetzt ihn unter Bildung von *Aethyl-o-oxyphenylbromacrylsäure*, $C_{11}H_{11}BrO_3$ = $C_6H_4(OC_2H_5)C_2HBr$-COOH. Dieselbe schmilzt bei 164° und destillirt ohne Zersetzung, sie krystallisirt in quadratischen Prismen. — α-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure; das Product liefert beim Behandeln mit Sodalösung *o-Vinylanisol* vom spec. Gewicht 1,0093 bei 15° resp. 1,001 bei 30°, welches mit dem aus der β-Säure entstehenden (3) identisch zu sein scheint. — *Propionylcumarin* (4) liefert beim Erhitzen seiner Natriumverbindung mit Jodmethyl *α-Methyl-o-oxyphenylcrotonsäuremethyläther*, $C_6H_4(OCH_3)$-C_3H_4-$CO(OCH_3)$, eine dicke, farblose, stark licht-

(1) Die Menge derselben würde wahrscheinlich kleiner sein, wenn der α-Aether nicht in Folge der Destillation β-Aether beigemengt enthielt. — (2) Diese bildet kalkspathähnliche Krystalle, von denen 100 Thle. Schwefelkohlenstoff 3,4 Thle. lösen. — (3) JB. f. 1878, 582; die daselbst beschriebenen substituirten Anisole leiten sich von den β-Säuren ab. Daselbst ist Z. 10 v. o. hinter Methyl-o-oxyphenylacrylsäure zuzufügen : und Jodwasserstoffsäure. — (4) Dieser JB. S. 824.

brechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1112 bei 15°, 1,1061 bei 30°, welche ohne Veränderung bei 274 bis 275° siedet. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wird *α-Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure* $C_{11}H_{12}O_3$ erhalten, welche bei 118° schmilzt, aus Petroleumäther in federartigen Krystallen, aus Alkohol in glänzenden Krystallen des monosymmetrischen Systems krystallisirt. a : b : c = 0,863 : 1 : 1,252, β = 64°54′. Beobachtete Flächen : c = 001, m = 110, l = 011, n = 101, k = $\bar{1}$01. Winkel 001 : 100 = 115°6′; 110 : 010 = 52°0′; 011 : 010 = 41°25′. Manche Krystalle sind stark verzerrt, die Säure wird weder durch das Licht, noch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die isomere β-Säure verwandelt. Das *Eisenoxydsalz* ist ein amorpher röthlicher, das *Kupfersalz* ein hell gelbgrüner, das *Silbersalz* ein weifser, krystallinisch werdender Niederschlag, das *Natriumsalz* ist zerfliefslich, das *Baryumsalz* amorph und äufserst leicht löslich. Phosphorchlorid sowie concentrirte Schwefelsäure führen die Säure in Propionylcumarin über. Mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,94 verbindet sie sich; das Product liefert, mit Sodalösung behandelt, dasselbe o-Allylanisol wie die β-Säure (1). Als *β-Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure* ist die schon früher (2) beschriebene Säure aus Methylsalicylaldehyd zu bezeichnen. Sie schmilzt bei 107°. Die Krystalle gehören zum monosymmetrischen System. a : b : c = 1,281 : 1 : 0,762, β = 84°18′. Beobachtete Formen a = 100, v = 320, m = 110, n = 101, c = 001, p = 111, g = 122, l = 011. Winkel 001 : 100 = 95°42′, 110 : 010 = 51°53′, 011 : 010 = 52°49′. Ihr *Eisenoxydsalz* ist ein gelblicher, das *Kupfersalz* ein hellblauer, das *Silbersalz* ein weifser Niederschlag. Das *Natriumsalz* ist nicht zerfliefslich, das *Baryumsalz* ist in kochendem Wasser leicht löslich, scheidet sich aber beim Abkühlen in feinen Nadeln aus. Durch Schwefelsäure wird die Säure polymerisirt, durch Phosphorchlorid in das Chlorid übergeführt; dieses giebt mit Methylalkohol den *Methyläther*, ein dickes, stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 286° und spec.

(1) JB. f. 1878, 582. — (2) JB. f. 1877, 793.

Gewicht 1,1279 bei 15°, 1,1136 bei 30°. Mit Natriumamalgam behandelt geben beide Methyl-o-oxyphenylcrotonsäuren dieselbe *Methyl-o-oxyphenylbuttersäure*, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_6$-COOH. Diese ist sehr leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sehr wenig in kochendem Wasser und schmilzt bei 55 bis 56°. Das *Baryumsalz* bildet kleine Blättchen. Bromdampf verwandelt beide Säuren in dieselbe *Methyl-o-oxydibromphenyldibrombuttersäure* $C_{11}H_{10}Br_4O_3$, welche gegen 200° schmilzt und in Chloroform nur mäfsig löslich ist. Sie wird durch Alkohol, sowie durch Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien oder durch Kochen mit Wasser zersetzt. *Butyrylcumarin* (1) giebt bei analoger Behandlung den Methyläther der *α-Methyl-o-oxyphenylangelicasäure*, $C_6H_4(OCH_3)C_4H_6$.COOH, isomer mit der früher beschriebenen, bei 105° schmelzenden (β-)Säure. Sie schmilzt bei 88°, ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen durchscheinenden Krystallen des monosymmetrischen Systems. a : b : c = 1,607 : 1 : 1,963, β = 75°38′. Beobachtete Formen : a = 100, m = 110, c = 001, n = 101, s = 1̄11. Winkel 001 : 100 = 104°22′; 110 : 010 = 32°43′, 011 : 010 = 27°44′. Das *Eisenoxydsalz* ist orangebraun, das *Kupfersalz* hell gelbgrün, das *Silbersalz* scheidet sich aus heifsem Wasser krystallinisch aus, das *Baryumsalz* ist sehr leicht löslich. Der *Methyläther* ist farblos, siedet bei 282° und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,1044, bei 30° 1,0882. Durch Phosphorchlorid sowie durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure in Butyrylcumarin übergeführt. Das *Eisenoxydsalz* der *β-Säure* ist ein gelblicher, das *Kupfersalz* ein blafs blaugrüner, das *Silbersalz* ein stets amorpher Niederschlag; ihr *Baryumsalz* ist viel weniger löslich. Der β-Methyläther, aus dem Chlorid dargestellt, siedet bei 292° und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,1100, bei 30° 1,1008. Mit Natriumamalgam geben beide Säuren eine ölige Hydrosäure, deren Baryumsalz der Formel $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba$ entspricht, mit Bromdampf eine *Methyl-o-oxydibromphenyldibromvaleriansäure* $C_{12}H_{12}Br_4O_3$, die aus kochendem Ligroïn in

(1) Dieser JB. S. 824.

kleinen Prismen krystallisirt und gegen 159⁰ unter Zersetzung schmilzt. — *β-Aethyl-o-oxyphenylcrotonsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5)C_3H_4.COOH$, aus Aethylsalicylaldehyd und Propionsäureanhydrid bereitet, bildet schöne, rhombische, bei 133⁰ schmelzende Krystalle, ihr *Baryumsalz* benzoësäureartige, leicht schmelzbare Nadeln. — Der *Methyläther* der früher (1) beschriebenen *Methyl-p-oxyphenylacrylsäure*, aus dem Chlorid dargestellt, bildet weifse Blätter, welche bei 89⁰ schmelzen und bei 303⁰ destilliren. — Perkin hält die Isomerie der obigen α- und β-Säuren für eine *physikalische*; bezüglich des Näheren mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Nach E. Burcker (2) wirkt Chloraluminium auf eine Mischung von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol in der Kälte langsam, in der Wärme stürmisch ein, unter Bildung von *Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5.CO.C_2H_4COOH$, welche aus der wässerigen Lösung des Products durch Ausziehen mit Salzsäure und Aether gewonnen wird. Sie bildet perlmutterglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 116⁰, unlöslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Benzin, welche sich bei stärkerem Erhitzen röthen. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$ bildet weifse, zu Warzen gruppirte Nadeln, das *Eisenoxydsalz* ist ein fleischfarbener voluminöser Niederschlag.

L. Claisen und A. Claparède (3) erhielten die *Cinnamylameisensäure* (4) auch durch mehrtägiges Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung gleicher Mol. Benzaldehyd und Brenztraubensäure : $C_6H_5.COH + CH_3.CO.COOH = C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}COOH + H_2O$. Die Säure bildet eine hellgelbliche, gummiartige, in Wasser wenig lösliche Masse. Ihre Salze sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, fast alle in Wasser schwer- oder unlöslich. In der Lösung des Ammoniaksalzes bewirken *Calcium-* und *Baryumchlorid* weifse, erst beim Kochen allmählich sich lösende Niederschläge, *Bleiacetat*

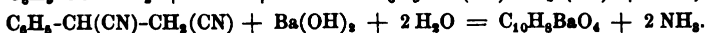
(1) JB. f. 1877, 792. — (2) Bull. soc. chim. [2] **35**, 17. — (3) Ber. 1881, 2472. — (4) JB. f. 1880, 879.

eine weifse, *Kupfersulfat* eine blaugrüne, *Eisenchlorid* eine bräunlichgelbe Fällung, *Quecksilberchlorid* dagegen keine.

L. Rügheimer (1) hat auf zwei verschiedenen Wegen *Phenylbernsteinsäure* erhalten. Durch Einwirkung von *Natriumacetessigäther* auf *Phenylbromessigäther* $C_6H_5 . CHBr . COOC_2H_5$ in absolut-alkoholischer Lösung wird ein krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, welches als Phenylacetbernsteinsäureäther anzusprechen ist. Wird dasselbe mit sehr concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann angesäuert und destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen neben Essigsäure eine geringe Menge einer öligen Säure (Hydratropasäure?) über, während Aether dem Rückstande die *Phenylbernsteinsäure* $C_6H_5 . CH(COOH)CH_2 . COOH$ entzieht. Dieselbe schmilzt bei 159,5 bis 162°, krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in kleinen Krystallwarzen, aus Aceton in drusig vereinigten kurzen derben Nadeln. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, Benzol und Toluol. Das Calcium- und Baryumsalz ist in Wasser leicht, das Bleisalz und *Silbersalz* $C_{10}H_9AgO_4$ sehr schwer löslich. Dieselbe Säure entsteht in geringer Menge durch Erhitzen von *Chlorstyrol* mit Alkohol und Cyankalium auf 200 bis 220 und Kochen des Products mit Barythydrat und zwar nach Rügheimer's Meinung infolge eines Gehaltes des Chlorstyrols an Dichloräthylbenzol. Aus letzterem werde Salzsäure abgespalten, welche Blausäure in Freiheit setze, die sich alsdann an das Chlorstyrol anlagere, unter gleichzeitiger Ersetzung des Chlors durch Cyan:



$$C_6H_5\text{-}CCl{=}CH_2 + KCN + HCN = C_6H_5\text{-}CH(CN)\text{-}CH_2\text{-}(CN) + KCl;$$



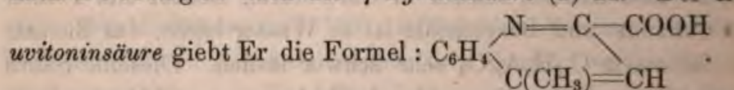
$$C_6H_5\text{-}CH(CN)\text{-}CH_2(CN) + Ba(OH)_2 + 2\,H_2O = C_{10}H_8BaO_4 + 2\,NH_3.$$

Er vermuthet, dafs Barisch's (2) Phenylfumarsäure ebenfalls Phenylbernsteinsäure sei.

C. Böttinger (3) berichtigte die Formel der *Aniluvitoninsäure* (4) in $C_{11}H_9NO_2$. Die lufttrockene Säure enthält 1 Mol. Wasser, welches sie schon bei längerem Liegen an der Luft, rasch

(1) Ber. 1881, 428. — (2) JB. f. 1879, 713. — (3) Ber. 1881, 90 u. 133. — (4) JB. f. 1878, 832.

im Exsiccator verliert. Das *Silbersalz* $C_{11}H_8AgNO_2$ krystallisirt in kleinen Blättchen und darf nur bei 100° getrocknet werden. Das lufttrockene *Chlorhydrat* ist nach $C_{11}H_9NO_2$, HCl + H_2O, das lufttrockene *Platindoppelsalz* nach $(C_{11}H_9NO_2)_2$, 2HCl + $PtCl_4$ + 2H_2O zusammengesetzt. Das *Baryumsalz* entspricht der Formel $C_{11}H_8BaNO_2$. Das *Kupfersalz* scheidet sich als grünliches Pulver ab, wenn die wässerige Lösung der Säure mit Kupferacetat gekocht wird. Die früheren Angaben über die Reductionsproducte der Säure durch Zink und Salzsäure beruhen auf einem Irrthum. Das Chlorhydrat liefert beim Erhitzen mit Natronkalk eine Base, welche zwischen 233 und 240° destillirt und danach unreines *Chinolin* zu sein scheint. Durch übermangans. Kali wird die Aniluvitoninsäure zu derselben *Pyridintricarbonsäure* (1) oxydirt wie die Uvitoninsäure, weshalb anzunehmen ist, dafs Stickstoff und Methyl in ihr dieselbe (1, 4) Stellung einnehmen wie in letzterer. Dieselbe Stellung kommt nach Böttinger auch der *γ-Pyridinsäure* (2) zu. Der *Aniluvitoninsäure* giebt Er die Formel :



C_6H_4 .

J. Kachler und F. V. Spitzer (3) theilten eine Untersuchung der *Borneolkohlensäure* und *Campherkohlensäure* (*Camphocarbonsäure*) mit. Die erstere Säure wurde von Baubigny (4) in dem mit Kohlensäure behandelten Reactionsproduct von Natrium auf Campher vermuthet. Wenn man das durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Campherlösung entstandene Magma, ohne es mit Wasser in Berührung zu bringen, durch Pressen vom Lösungsmittel befreit, so enthält die schwach gelbliche Salzmasse bereits Borneol neben kohlens. und campherkohlens. Natron. Durch Lösen von Natrium in einer heifsen Lösung von Borneol in hochsiedendem (110 bis 150°) Benzol wird *Borneolnatrium* $C_{10}H_{17}NaO$ als

(1) Dieser JB. S. 753. — (2) JB. f. 1879, 811. — (3) Chem. Centr. 1881, 359; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 83, 716; Monatsh. f. Chem. 2, 233. — (4) JB. f. 1868, 498.

lockere, aus farblosen sechsseitigen Blättchen bestehende Masse erhalten, die sich nach dem Waschen mit Aether vollständig in Wasser löst. Bei längerem Stehen oder Kochen der Lösung scheidet sich Borneol ab, während Aetznatron gelöst bleibt. Auch bei längerem Aufbewahren tritt theilweise Zersetzung ein. Wird in eine 130° heifse Lösung von Borneolnatrium in Benzol Kohlensäure bis zum Erkalten eingeleitet, so scheidet sich *borneolkohlens. Natrium* $C_{11}H_{17}NaO_3$ als feinkrystallinische Salzmasse ab. Dasselbe ist in Wasser vollkommen klar und leicht löslich; die concentrirte Lösung beginnt nach einiger Zeit, die verdünnte sehr bald Borneol auszuscheiden. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Zersetzung vollständig; die Lösung enthält dann nur saures kohlens. Natron. Säuren bewirken diese Zersetzung sofort. Die *Campherkohlensäure* wurde aus dem nach der Methode von Baubigny dargestellten Natronsalz durch Ansäuern der vom Borneol getrennten Lösung und Ausschütteln mit Aether gewonnen und durch Schütteln mit heifsem Wasser von einer harzigen Beimischung befreit, welche einen krystallinischen, noch nicht näher untersuchten Körper enthält. Sie krystallisirt aus warmer concentrirter wässeriger Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, aus verdünnter, sowie aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in gröfseren Krystallen, deren Form von v. Zepharovich (1) beschrieben ist. Sie schmilzt bei 123 bis 124°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, löst sich in gelinde erwärmter Schwefelsäure ohne Zersetzung und wird durch concentrirte Salpetersäure zu *Camphersäure* oxydirt. Das vermittelst Barytwasser dargestellte *Baryumsalz* $C_{22}H_{30}BaO_6$ bildet flache, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung der Säure wird das *Natriumsalz* $C_{22}H_{31}NaO_6$ als weifser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, welcher sich leicht und mit saurer Reaction in Wasser löst und beim Verdunsten wiedererhalten wird. Es wird hieraus auf die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ der Säure geschlossen.

(1) JB. f. 1879, 565.

Acetylchlorid wirkt auf die Campherkohlensäure nur wasserentziehend und führt sie in die Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ über, welche aus Alkohol in feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisirt, bei 195 bis 196° schmilzt und in Wasser unlöslich ist. Sie löst sich in Alkalien erst beim Erhitzen im Rohr auf 100 bis 120° vollständig auf und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus. Durch Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt, von Phosphorchlorid nicht angegriffen. Bleibt eine Lösung von Campherkohlensäure in Chloroform längere Zeit mit Phosphorsäureanhydrid in Berührung, so geht sie in die Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$ über, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist und daraus in weifsen seideglänzenden, bei 265° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Sie löst sich in Alkalien unter Verschwinden der alkalischen Reaction, Säuren fällen aus der Lösung auch nach 16 stündigem Erhitzen auf 170° die ursprüngliche Substanz; aus ihrer Lösung in Barytwasser scheiden sich nach Entfernung des Barytüberschusses weifse Krystallkrusten von $(C_{22}H_{29}O_5)_2Ba$ aus. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht die obige Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$. Mit überschüssigem Phosphorchlorid successive behandelt geht die Campherkohlensäure in das Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$ über, welches sich beim Eingiefsen des Reactionsproducts in Eiswasser als ein allmählich erstarrendes Oel ausscheidet. Aus Aether-Alkohol krystallisirt es in mehrere cm langen farblosen Krystallen (1), die bei 45 bis 45,5° schmelzen, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen und beim Erhitzen mit Wasser sich nicht verändern. Kachler und Spitzer schliefsen aus Vorstehendem, dafs die Campherkohlensäure weder Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthält.

Nach v. Zepharovich (2) krystallisirt das *Chlorid der Campherkohlensäure*, $C_{22}H_{28}Cl_8$, asymmetrisch. a : b : c = 1 : 0,8040 : 0,4697. Axenwinkel im 1. Octanten (vorne oben rechts)

(1) Siehe den folgenden Artikel. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 716; Monatsh. f. Chem. **2**, 250.

ac = 103°32′2″, bc = 91°57′12″, ab = 89°45′48″. Normalwinkel der Pinakoïde 100 : 001 = 76°28′, 010 : 001 = 83°3′, 100 : 010 = 89°47′. Beobachtete Flächen : $(100)\infty P\breve{\infty}$, $(010)\infty P\bar{\infty}$, $(001)0P$, $(\bar{1}20)\infty' P\check{2}$, $(120)\infty P'\check{2}$, $(\bar{1}10)\infty' P$, $(110) = \infty P'$, $(\bar{2}10) = \infty' P\breve{2}$, $(320) = \infty P'\breve{3/2}$, $(101){}'P'\breve{\infty}$, $(\bar{1}01){,}P{,}\infty$, $(\bar{1}\bar{2}2)P{,}\check{2}$. Krystalle säulenförmig nach der Verticalaxe; die Prismenflächen vorn und hinten nicht correspondirend, indem vorn die sämmtlichen beobachteten, hinten nur $\bar{1}20$ und $\bar{1}20$ auftreten. Zwillinge dreiseitiger Säulen ($\bar{1}\bar{2}0$, $\bar{1}20$, 100, 001) mit 100 als Zwillingsebene.

Wie R. Fittig (1) mittheilt, erhielt Jayne bei der Darstellung von *Phenylisocrotonsäure* nach Perkin (2) gleichzeitig erhebliche Mengen einer gut krystallisirenden, gegen 100° schmelzenden Säure $C_{11}H_{10}O_4$, welche beim Erhitzen in Phenylcrotonsäure und Kohlensäure zerfällt. Viel bessere Ausbeute an beiden Säuren erhält man bei Anwendung von Essigsäureanhydrid an Stelle von Bernsteinsäureanhydrid; Zimmtsäure entsteht hierbei nicht. Die Säure $C_{11}H_{10}O_4$ giebt Salze $C_{11}H_9O_4\acute{M}$, aber bei längerem Kochen mit Basen oder Carbonaten Salze $C_{11}H_{10}O_5\acute{M}_2$; sie ist daher eine Lactonsäure, wahrscheinlich von der Formel $C_6H_5\text{-}CH\begin{cases}\text{———CH-COOH} \\ \text{O-CO-}\overset{|}{C}H_2\end{cases}$. Ebenso bildet sich nach Versuchen von L. Penfield beim Erhitzen von Benzaldehyd mit brenzweins. Natron und Essigsäureanhydrid als Hauptproduct eine der obigen homologe Säure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\text{-}CH\begin{cases}\text{———CH-COOH} \\ \text{O-CO-}\overset{|}{C}H\text{-}CH_3\end{cases}$, welche ebenfalls Salze $C_{12}H_{11}O_4\acute{M}$ und $C_{12}H_{12}O_5\acute{M}_2$ giebt. Sie schmilzt bei 177° und spaltet sich, trocken destillirt, hauptsächlich in Kohlensäure und einen bei 176 bis 177° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, der mit Brom ein flüssiges Dibromid $C_{10}H_{12}Br_2$ liefert. Sie verbindet sich nicht mit Brom, aber mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure zu einer Säure $C_{12}H_{13}BrO_4$, die bei 149° unter

(1) Ber. 1881, 1824. — (2) JB. f. 1877, 790.

Zersetzung schmilzt und durch heifses Wasser sofort in Kohlensäure, Bromwasserstoff und eine einbasische, bei 112° schmelzende Säure $C_{11}H_{12}O_2$ gespalten wird. Fittig schliefst hieraus, dafs bei den Synthesen nach Perkin das Anhydrid nur wasserentziehend wirke und die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem angewendeten Natriumsalze stattfinde; wahrscheinlich trete zuerst Condensation nach Art der Aldolbildung, dann erst Wasserabspaltung ein. E. Paternò (1) bemerkt hierzu, dafs die erste Schlufsfolgerung bereits von Oglialoro (2) aus Dessen Versuchen gezogen sei.

F. Lugli (3) hat durch Erhitzen von *Naphtoëaldehyd* mit essigs. Natron und Essigsäureanhydrid *Naphtylacrylsäure*, $C_{10}H_7$.CH=CH.COOH, dargestellt. Durch wiederholte Ausfällung aus der mit Thierkohle gekochten alkoholischen Lösung durch Wasser gereinigt, krystallisirt dieselbe aus siedendem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 205 bis 207°. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, viel mehr in siedendem. Das *Silbersalz* $C_{13}H_9AgO_2$ ist ein weifser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag.

H. v. Pechmann (4) untersuchte das Verhalten weiterer (5) *Phenole* gegen *o-Benzoylbenzoësäure*. Zur Bildung des mit dem Phenolphtaleïn (6) isomeren *Benzolresorcinphtaleïns*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array} > C < \begin{array}{l} C_6H_4CO \\ O \end{array}$$

bedarf es keines wasserentziehenden Mittels, es wird durch einstündiges Erhitzen von 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure mit 1 Thl. Resorcin auf 195 bis 200° erhalten. Nach dem umständlichen und auszüglich nicht wiederzugebenden Reinigungsprocesse bildet es, aus Chloroform krystallisirt, glasglänzende, einen Stich in's Röthliche besitzende Prismen, die 1 Mol. Chloroform enthalten. Letzteres entweicht beim Kochen mit Wasser, sowie beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 113 bis 114°; einmal geschmolzen

(1) Ber. 1881, 2120. — (2) JB. f. 1878, 820; f. 1879, 731; f. 1880, 875. — (3) Gazz. chim. ital. **11**, 393. — (4) Ber. 1881, 1859. — (5) JB. f. 1880, 902. — (6) JB. f. 1880, 673.

schmilzt es bei 175 bis 176°. Es löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Chloroform, etwas in heifsem Wasser, nicht in Ligroïn. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe, beim Erwärmen entsteht *Anthrachinon*. Bei längerem Erhitzen auf 200° tritt Zersetzung ein, unter Bildung einer in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Substanz, welche sich auch in der Rohschmelze vorfindet. Versetzt man die Lösung des Phtaleïns in Alkohol oder Eisessig mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig grün und blau. Die entstandene Verbindung ist nicht beständig, Wasser fällt aus der Lösung farblose Flocken unveränderter Substanz. In Alkalien löst sich das Phtaleïn mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; Säuren fällen aus der Lösung farblose Flocken. Beim Kochen mit mäfsig concentrirter Lauge tritt Spaltung in Resorcin und Benzoësäure ein. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Kochen die unveränderte Substanz in Oeltropfen aus. Der *Diacetyläther*, $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, entsteht durch 1 bis 2stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 137°. Das *Dibromderivat*, $C_{20}H_{12}Br_2O_4$, wird durch Bromiren in Eisessig und Krystallisiren aus Alkohol in farblosen, bei 219° schmelzenden Krystallen erhalten. Die alkalische Lösung ist gelbbraun. Durch einen grofsen Ueberschufs von Brom wird das Phtaleïn in Benzoylbenzoësäure und Tribromresorcin gespalten. Durch Behandlung des Phtaleïns mit Ammoniak und Zinkstaub und Extraction der entfärbten Lösung mit Aether wird die mit dem Phenolphtalin (1) isomere *Dioxytriphenylmethancarbonsäure*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_3(OH)_2}\!>C<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4COOH}{H}$, gewonnen. Sie krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, zusammengewachsenen Körnern vom Schmelzpunkt 184°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz lösliches Anthranol, das durch Oxydation in das entsprechende Oxanthranol (Phtalideïn) übergeht. Seine (? *S.*) Lösung in Schwefelsäure ist rothviolett und zeigt

(1) JB. f. 1880, 674.

kein charakteristisches Absorptionsspectrum. *Benzolresorcinphtaleïnanhydrid*, $C_{40}H_{26}O_7$, entsteht in reichlicher Menge beim Kochen einer Lösung des Phtaleïns oder seiner Bildungsmaterialien in 4 Thln. Eisessig und 4 Thln. Schwefelsäure. Die anfangs grüne Lösung geht hierbei durch Blau und Violett in Roth über, während sich das Anhydrid als Krystallpulver abscheidet, das zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Durch Waschen desselben mit Eisessig und Alkohol, Lösen in möglichst wenig verdünnter, alkoholhaltiger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure wird es in farblosen Nadeln erhalten, die bei 285° unter Bräunung schmelzen. Es ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. In Alkalien löst es sich langsam mit der Farbe des Broms; in dieser Lösung wird es unter Wasseraufnahme gespalten und Phtaleïn regenerirt. Gegen concentrirte Schwefelsäure und überschüssiges Brom verhält sich das Anhydrid wie das Phtaleïn. Essigsäureanhydrid verwandelt es beim Kochen in die *Diacetylverbindung*, farblose, bei 245° schmelzende Schuppen. — Bei der Darstellung des Phtaleïns und besonders der des Anhydrids bildet sich ein in Alkalien mit rother Farbe und starker grüner Fluorescenz löslicher Körper, welcher im trockenen Zustand ein chokoladefarbenes Pulver bildet; er gehört wahrscheinlich zur Classe der durch Verkettung mehrerer Resorcinmoleküle entstehenden Resorcinäther. — *Benzolpyrogallolphtaleïn*, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(OH)_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 . CO \\ O \text{———} / \end{matrix}$, entsteht durch einstündiges Erhitzen von Pyrogallol mit 2 Thln. Benzoylbenzoësäure auf 190 bis 200° und wird wie das aus Phenol erhaltene Product abgeschieden. Zuerst aus einer Mischung von Aether und Benzol, dann aus heifsem Eisessig umkrystallisirt, bildet es glänzende, zusammenhängende, vierseitige Täfelchen, welche 1 Mol. Essigsäure enthalten. Schmelzpunkt 189 bis 190°. Es verliert die Essigsäure bei 120 bis 130° ohne zu schmelzen (1). Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln leicht, etwas in kochendem Wasser,

(1) Hiernach scheint der Schmelzpunkt 189 bis 190° der essigsäurefreien Verbindung zuzukommen. *S.*

nicht in Ligroïn. Die alkalische Lösung ist anfangs grün, wird aber allmählich, beim Kochen sogleich braun. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun und färbt sich beim Erhitzen unter Anthrachinonbildung dunkel. Mit Salzsäure entsteht eine blaugrün gefärbte Verbindung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid anfangs prächtig blau gefärbt, dann unter Ausscheidung schwarzer Flocken entfärbt. Der *Triacetyläther*, $C_{20}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$, bildet feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 231° und ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die *Trioxytriphenylmethancarbonsäure* entsteht aus dem Phtaleïn durch Eisessig und Zinkstaub und ist besonders in alkalischer Lösung sehr veränderlich.

Die *o-Benzoylbenzoësäure* verbindet sich nach H. v. Pechmann (1) in Gegenwart von Aluminiumchlorid auch mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen* unter Bildung von *Diphenylphtalid* und dessen Homologen. Letzteres bildet sich schon bei der Darstellung der Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäure und Benzol (2) als in Soda unlösliches Nebenproduct. Man erhält es durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und o-Benzoylbenzoësäure, oder besser das *gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoë- und Essigsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$. Man gewinnt dieses durch 2 bis 3stündiges Digeriren von Benzoylbenzoësäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und Lösen des Productes in Alkohol in cm-grofsen, kochsalzähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 112°. Es ist in Alkalien unlöslich, wird aber durch längeres Kochen damit gespalten; bei 200° zerfällt es in Essigsäureanhydrid und *Benzoylbenzoësäureanhydrid*, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 120°. Das *Diphenylphtalid*, $C_{20}H_{14}O_2$, wird durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 115° erhalten und zeigt alle Reactionen dieses Körpers. *Phenyltolylphtalid* wird durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung des gemischten Anhydrids in Toluol dargestellt; es ist unzersetzt destillirbar und giebt die Oxanthranolreaction.

(1) Ber. 1881, 1865. — (2) JB. f. 1880, 902, Anm. (2).

Ditolylphtalid bildet sich in analoger Weise und ist das bei der Darstellung der Toluylbenzoësäure von Friedel und Crafts (1) beobachtete, in Soda unlösliche, harzartige Nebenproduct.

Ueber die *Krystallform* von *Diphensäurederivaten* liegen mehrere Angaben vor. *Diphensäuremethyläther*, $C_{12}H_8(COOCH_3)_2$, krystallisirt nach Calderon (2) monosymmetrisch. a : b : c = 0,5514 : 1 : 1,2088; β = 88°35,5′. Gelbe, dick tafelförmige, nach der Orthodiagonale verlängerte Combinationen von r = (10$\bar{1}$) + P∞, c = (001) 0P, d = (101) — P∞, q = (011) P∞. Winkel q : q = 79°13′, q : r = 75°22′, d : c = 64°19′. Spaltbar nach r. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Im Vergleich mit der Diphensäure (3) zeigt der Methyläther nur eine Verlängerung der a-Axe. α- oder *Di-p-Dinitrodiphensäuremethyläther* (4) krystallisirt nach Shadwell (5) monosymmetrisch. a : b : c = 2,2422 : 1 : 1,8860; β = 85°35′. Die Flächenbeschreibung dieser sowie der folgenden Substanzen ist bereits (4) gegeben worden. Winkel 110 : $\bar{1}$10 = 48°12′, 011 : 100 = 87°56′, 011 : $\bar{1}$10 = 37°42′. Spaltbar nach (110). Auslöschung auf (110) 42½° oben nach vorn geneigt. *β-Dinitrodiphensäuremethyläther* krystallisirt nach Beckenkamp (5) monosymmetrisch. a : b : c = 0,6367 : 1 : 1,2117; β = 89°33′. Winkel 110 : 1$\bar{1}$0 = 64°57′, 011 : 110 = 65°48′, 011 : 010 = 39°32′. Spaltbar nach (10$\bar{2}$). Im Vergleich mit der Diphensäure zeigt demnach auch diese Verbindung nur eine Aenderung der a-Axe. *β-Dinitrodiphens. Baryum* krystallisirt nach Shadwell (6) asymmetrisch. a : b : c = 0,6995 : 1 : 0,4558. α = 117°34′, β = 101°20′, γ = 101°24′. Die Winkel zeigen in Folge von häufigen Krümmungen einiger Flächen grofse Schwankungen, die Messungen sind daher zum Theil nur approximative. 110 : 010 = 70°41′, 100 : 001 = 70′49, 010 = 001 = 58°35′.

(1) Dieser JB. S. 844. — (2) Zeitschr. Kryst. 5, 301. — (3) JB. f. 1879, 727. — (4) JB. f. 1880, 466. — (5) Zeitschr. Kryst. 5, 302. — (6) Daselbst, 303.

100 : 1̄10 = 44°28′, 1̄01 : 1̄00 = 74°41′. Spaltbar vollkommen nach (010).

J. Oser und W. Kalmann (1) fanden, dafs das von Oser und Flögl (2) beschriebene Condensationsproduct $C_{14}H_{10}O_8$ der Gallussäure, welches Sie *Tetrahydroëllagsäure* nennen, beim Schmelzen mit Kalihydrat in eine isomere Säure übergeht. Zur Erzielung einer möglichst grofsen Ausbeute schmilzt man mit der fünffachen Menge Aetzkali, bis die Schmelze an den Rändern eine dunkelrothviolette Färbung zeigt und eine Probe beim Neutralisiren mit Schwefelsäure nicht mehr einen orangegelben, sondern grünlichgelben Niederschlag liefert. Ebenso wird die ganze Schmelze behandelt und das ausgewaschene Product in kochendem Wasser gelöst, woraus es beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln ausfällt. Die neue Substanz entspricht der Formel $C_{14}H_{10}O_8$ (3). Im Wasserstoffstrome bleibt sie bis 200° unverändert, beginnt bei 200 bis 220° schwach zu sublimiren, färbt sich bei 220 bis 230° dunkler und zersetzt sich höher erhitzt. Sie löst sich sehr wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser (beim Abkühlen tritt oft erst nach Tagen Abscheidung ein, sogleich auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure); viel löslicher ist sie in Alkohol, in Aether weniger als in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, welche durch kohlens. Natron nur heller wird, mit Eisenvitriol eine olivengrüne Färbung; die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleiacetatlösung einen gelbgrünen, rasch dunkelbraun werdenden Niederschlag. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien. Die in Wasser suspendirte Substanz giebt mit wenig Alkali zunächst eine olivengrüne Lösung; sobald aber überschüssiges Alkali vorhanden ist, färbt sich dieselbe, besonders schnell beim Schütteln mit Luft, carminroth. Diese rothe Lösung besitzt grofse Färbekraft, wird durch Kohlensäure durchaus

(1) Monatsh. f. Chem. 1881, 50; Ber. 1881, 684 (Ausz.). — (2) JB. f. 1875, 600. — (3) Bezüglich der Analyse gilt das JB. f. 1875, 601, Anm. (1) Gesagte.

nicht modificirt, schlägt aber durch den geringsten Ueberschuſs von Salzsäure oder Schwefelsäure sogleich in gelb um. Sie ist daher sehr geeignet als *Indicator* bei der Titrirung von Soda oder Potasche. Da die Rothfärbung auch durch gelöstes Calcium- oder Magnesiumcarbonat hervorgerufen wird, so eignet sich die Substanz besonders zur directen Bestimmung der gebundenen *Kohlensäure* in Wässern.

C. Friedel und J. M. Crafts (1) haben nach der Methode der Synthese von o-Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid (2) unter Anwendung der dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe eine Reihe homologer Säuren dargestellt. Es bildet sich hierbei immer nur eine der möglichen Isomeren. Genauer beschrieben sind die *p-Toluylbenzoësäure* und die *Duroylbenzoësäure*; zur Darstellung der ersteren wurden 200 g Toluol und 100 g Phtalsäureanhydrid gemischt, dazu 150 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugefügt und die eintretende lebhafte Reaction nach 1 bis 2 Stunden durch Erwärmen zu Ende geführt. Die Masse wird allmählich in viel Wasser eingetragen, die aus dem Toluol abgeschiedene *p-Toluylbenzoësäure*, $C_7H_7 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, wiederholt aus heiſsem Toluol umkrystallisirt. Es wurden 100 g reine Säure und 30 g unreine gewonnen, welche beim Auflösen in heiſsem Barytwasser einen harzigen unlöslichen Rückstand lieſs. Aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol krystallisirt sie in durchsichtigen Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten und dieses etwas über 100° unter Schmelzung verlieren; die wasserfreie Säure schmilzt bei 146°, aber auch unter siedendem Wasser. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, sehr wenig in siedendem Wasser, aus welchem sich beim Erkalten der gröſste Theil in kleinen Blättchen ausscheidet. Die meisten Salze krystallisiren leicht, aber mikroskopisch. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* bilden sehr lösliche Nadeln, das *Calciumsalz* ist amorph und löslich, das *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 4 H_2O$,

(1) Bull. soc. chim [2] **35**, 503; Compt. rend. **92**, 833; Chem. Centr. 1881, 355; Ber. 1881, 1206 (Ausz.). — (2) JB. f. 1878, 739.

bildet schwer lösliche Nadeln. Das *Cadmiumsalz* (mit $^1/_2$ H_2O) bildet schwer lösliche Prismen. Das *Zinksalz* ist in Wasser, unter dem es schmilzt, unlöslich, löslich in Alkohol; ebenso das grüne *Nickelsalz*. Das *Kupfersalz*, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Cu + 4 H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in langen schmalen Tafeln und schmilzt leicht unter Wasser; ebenso das *Bleisalz*, welches aus Aether in langen Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz* bildet feine Nadeln. Der *Methyläther* bildet kurze, bei 53° schmelzende Prismen, der *Aethyläther* dünne, bei 68 bis 69° schmelzende Tafeln. Das Natriumsalz wird durch Schmelzen mit Kalihydrat vollständig in Benzoësäure und p-Toluylsäure gespalten (empfehlenswerthe Methode zur Darstellung der letzteren). — *Duroylbenzoësäure*, $C_6H(CH_3)_4 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, aus Durol erhalten, wird durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes gereinigt. Geringe Verunreinigungen alteriren ihren Schmelzpunkt bedeutend, welcher um 260° schwankend gefunden wurde. Die Säure krystallisirt am besten aus Eisessig. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Toluol. Das *Kaliumsalz* bildet leicht lösliche mikroskopische Nadeln, das *Natriumsalz* ist in Alkohol schwierig löslich, das *Ammoniumsalz* bildet Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$, ist in Wasser sehr wenig löslich, mehr in Alkohol; das *Calciumsalz*, $(C_{18}H_{17}O_3)_2Ca + H_2O$, ist ebenfalls schwer löslich; das *Blei-*, *Silber-* und *Kupfersalz* sind in Wasser unlöslich, letzteres ist grün gefärbt. Die Säure zerfällt beim Schmelzen mit Kali fast ganz in Benzoësäure, Durol und Kohlensäure.

G. Mazzara (1) stellte *Benzylphenyloxacetsäure*, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . COOH$, dar durch Behandlung von Benzylphenol und Monochloressigsäure mit Kalilauge. Sie krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen, bei 100° schmelzenden Nädelchen, ist in Alkohol und Aether ziemlich löslich, wenig in Wasser. In analoger Weise wurde mittelst p-Benzoylkresol die *p-Benzylkresyloxacetsäure*, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_3(CH_3)O . CH_2 . COOH$, erhalten. Dieselbe krystallisirt in aus kleinen Nädelchen ge-

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 486.

bildeten Warzen und schmilzt bei 109 bis 111°. Beide Säuren entstehen nur in geringer Menge. Ihre *Baryumsalze* sind wasserfreie weiſse Blättchen.

C. L. Reimer (1) fand, daſs durch Reduction des *Stilbendicarbonsäureanhydrids* (2) in stark verdünnter alkalischer Lösung mit Natriumamalgam gleichzeitig zwei isomere *Dibenzyldicarbonsäuren* entstehen, von denen nach dem Neutralisiren mit Salzsäure auf Zusatz von Chlorbaryum die eine gröſstentheils gefällt wird, während das Baryumsalz der anderen vollständig gelöst bleibt. Die aus dem schwer löslichen Baryumsalz abgeschiedene *α-Dibenzyldicarbonsäure* ist identisch mit der von Franchimont (3) aus Phenylbromessigäther erhaltenen Säure. Sie geht beim Schmelzen (222°) in ihr *Anhydrid* $C_{16}H_{12}O_3$ über, eine amorphe, gelbliche, tief grün fluorescirende Masse, welche sich mit Wasser langsam wieder zu der Säure verbindet; bei vorsichtigem Erhitzen läſst es sich sublimiren, in kaltem Chloroform löst es sich leicht und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück. Die *Salze* der α-Säure sind meist schwer löslich, selbst die der *Alkalien*. Das *Baryum-*, *Calcium-* und Zinksalz sind krystallinische Niederschläge, die von verdünnter kochender Essigsäure ziemlich leicht gelöst werden. Das *Blei-*, *Silber-* und *Kupfersalz* sind nahezu unlöslich. Der *neutrale Aethyläther*, $C_{14}H_{12}(COOC_2H_5)_2$, wird durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten und bildet silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 84 bis 85°. Die *β-Dibenzyldicarbonsäure* fällt aus dem Baryumsalz durch Salzsäure als gelatinöser Niederschlag und krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen, bei 229° schmelzenden Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol. Ihr *Kalium-*, *Ammonium-*, *Calcium-* und *Baryumsalz* sind leicht, das *Silber-* und *Kupfersalz* sehr schwer löslich. Der *neutrale Aethyläther* wird wie der der α-Säure erhalten; er bildet kleine glanzlose Nadeln vom Schmelzpunkt 136°. Ein

(1) Ber. 1881, 1802. — (2) JB. f. 1880, 896; daselbst als *Diphenylfumarsäureanhydrid* bezeichnet. — (3) JB. f. 1872, 570.

saurer Aether ist nicht zu erhalten. — Beide Säuren lassen sich in einander verwandeln, α- in β-Säure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, β- in α-Säure durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200°. Die β-Säure entsteht auch durch Erhitzen von *Dicyandibenzyl* (1) mit Salzsäure auf 200°. Beim Erhitzen mit Kalk liefert die β-Säure wie die isomere *Stilben* und *Dibenzyl.* Beide werden sehr schwierig oxydirt, am besten noch durch Chromsäure in Eisessig; aus der β-Säure entsteht hierbei nur *Benzoësäure,* aus der α-Säure Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure. Rauchende Salpetersäure führt beide Säuren in *Dinitroderivate* über. Die α-Säure löst sich hierbei auf, beim Eingiefsen in Wasser fällt die Verbindung $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$ als harzige, beim Trocknen fest werdende Masse, die sich in Alkohol und Essigsäure leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten wieder als Oel ausscheidet. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt über 100° allmählich unter Wasserverlust, wird bei 150° wieder fest und schmilzt zum zweitenmale bei 226°. Die β-Säure wird von Salpetersäure leicht nitrirt, aber nur zum kleinen Theil gelöst. Das Product $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$ ist in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 242°. Oxydirt liefert es nur p-Nitrobenzoësäure, während aus der α-Dinitrosäure aufserdem eine zweite Säure entsteht. Concentrirte Schwefelsäure führt bei 130 bis 140° beide Säuren unter Wasserentziehung in *Dibenzyldicarbonid,* $C_{16}H_{10}O_2$, über; dieses scheidet sich beim Eingiefsen in Wasser als schmutzigweifser Niederschlag aus und krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 202°. Die beiden Dibenzyldicarbonsäuren zeigen viel Analogie mit den Hydrobenzoïnen und besitzen wahrscheinlich die Constitution: $\alpha = C_6H_5 . CH(COOH)\text{-}CH(COOH)C_6H_5$; $\beta = C_6H_5 . C(COOH)_2 CH_2 . C_6H_5$.

(1) Dieser JB. S. 325.

A. Spiegel (1) hat die Untersuchung der *Vulpinsäure* (2) fortgesetzt. Die Identität der synthetischen *Dibenzylglycolsäure* mit der Oxatolylsäure wurde noch durch folgendes Verhalten festgestellt. Die erstere krystallisirt rhombisch. a : b : c = 0,5113 : 1 : 0,3058. Beobachtete Formen $\infty \check{P} \infty$ (010), ∞P (110), $\bar{P} \infty$ (011); ∞P ist sehr stark vertical gestreift. Spaltbar nach 0 P. Optische Axenebene 0 P, Axe b ist erste Mittellinie. Gegen Salpetersäure verhält sie sich wie Oxatolylsäure. Beide geben denselben *Methyläther*, welcher aus heifsem Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71° krystallisirt. Das *Amid der Dibenzylglycolsäure* $C_{16}H_{17}NO_2$ entsteht aus ihrem Nitril durch Erhitzen mit Salzsäure auf nur 120 bis 130° neben regenerirtem Dibenzylketon. Es ist in Aether unlöslich, aus heifsem Benzol krystallisirt es in langen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°. Gegen Säuren und Alkalien ist es sehr beständig, wird aber durch Salzsäure bei 140° in Dibenzylglycolsäure übergeführt. *Acetyldibenzylglycolsäure* $C_{16}H_{15}O_2 . C_2H_3O$ wird mittelst Essigsäureanhydrid erhalten und nach dem Abdestilliren des letzteren durch Kochen mit Sodalösung in das Natronsalz verwandelt, welches beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen auskrystallisirt. Aus diesem wird sie durch Säuren als ein bald erstarrendes Oel abgeschieden und durch Krystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn in rosettenförmig vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 106° erhalten. Bei 190 bis 200° zersetzt sie sich unter Aufkochen in Essigsäure und *Dibenzylglycolsäureanhydrid* $C_{16}H_{14}O_2$. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in sehr kleinen, sternförmig gruppirten, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 157°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heifsem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroïn. Sodalösung löst es schon in der Kälte zu dibenzylglycols. Natron. — *Pulvinsäure* wird durch Kaliumpermanganat zu *Phenylglyoxylsäure* und *Oxalsäure* oxydirt. Behandelt man eine Lösung von Pulvinsäure in Ammoniak mit Zinkstaub, bis

(1) Ber. 1881, 873, 1686. — (2) JB. f. 1880, 899.

eine Probe durch Säuren nicht mehr gelb, sondern weifs gefällt wird, so enthält die Lösung eine Reihe von Körpern, welche durch fractionirte Fällung getrennt werden. Die ersten Niederschläge enthalten *Hydrocornicularsäure* $C_{17}H_{16}O_3$ (nach *Cornicularia vulpina* D. C., einem Synonym von *Cetraria vulpina* benannt) theils frei, theils in Verbindung mit Zinkoxyd. Die durch Kochen mit Salzsäure und Krystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure bildet farblose, bei 134° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Sie ist eine einbasische Säure. Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* trocknen zu Firnissen ein. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes giebt mit *Chlorcalcium* einen krystallinischen Niederschlag eines Doppelsalzes. Das *Blei-* und *Silbersalz* $C_{17}H_{15}AgO_3$ sind amorphe Niederschläge. Die Entstehung der Hydrocornicularsäure geschieht nach der Gleichung :



$$C_{18}H_{12}O_5 + 2\,H_2 = C_{17}H_{16}O_3 + CO_2.$$

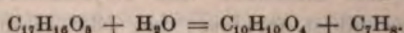
Der *Methyläther* derselben, welchen man aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellen kann, bildet sich bei der Reduction der Vulpinsäure mit Zinkstaub in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung :



$$C_{18}H_{11}O_5 . CH_3 + 2\,H_2 = C_{17}H_{15}O_3 . CH_3 + CO_2.$$

Er zeigt derbe farblose monokline Prismen vom Schmelzpunkt 67 bis 68°. *Hydrocornicularsäureanhydrid* $C_{17}H_{14}O_2$ wird durch Erhitzen der Säure für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhalten und bildet farblose, bei 116 bis 117° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, heifsem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroïn, unlöslich in Alkalien. *Tetrahydrocornicularsäure* $C_{17}H_{18}O_3$ wird durch Behandlung von Hydrocornicularsäure mit Wasser und Natriumamalgam als farbloses dickflüssiges Oel erhalten, das frisch gefällt in Soda leicht löslich ist, durch Kochen mit Wasser aber in das darin unlösliche *Tetrahydrocornicularsäureanhydrid* $C_{17}H_{16}O_2$ übergeht. Dieses bildet ein krystallinisch erstarrendes

Oel und krystallisirt aus Aether in farblosen dünnen flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 69 bis 71°, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Alkalien gehen beide besprochenen Anhydride in die Säuren zurück. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Hydrocornicularsäure in *Toluol* und *Phenylbernsteinsäure* :



$$C_{17}H_{16}O_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_7H_8.$$

Zum Vergleich wurde Phenylbernsteinsäure synthetisch dargestellt. Durch Einwirkung von Phenylchloressigsäureäther (Siedepunkt 245 bis 250° bei 416 mm Druck) auf Natriummalonsäureäther wurde eine in heifsem Wasser leicht lösliche und daraus farblos krystallisirende *Phenylcarboxylbernsteinsäure* erhalten und diese bei 191° unter Kohlensäureentwicklung schmelzende Säure bis zum Aufhören der letztern erhitzt, der Rückstand in Soda gelöst und mit einer Säure ausgefällt. Beide Phenylbernsteinsäuren wurden aus ihrer wässerigen, mit Thierkohle gekochten Lösung in rosettenförmig vereinigten, kurzen farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 167° erhalten. Sie sind sehr schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Das *Bleisalz* und das *Silbersalz* $C_{10}H_8O_4Ag_2$ sind unlösliche weifse Niederschläge. Das *Calciumsalz* $C_{10}H_8O_4Ca$ ist fast ganz unlöslich (1) und wird aus dem Ammonsalz durch Chlorcalcium beim Kochen im wasserfreien Zustande, in der Kälte mit 2 H_2O erhalten, die bei 120° entweichen. Das *Phenylbernsteinsäureanhydrid* bildet eine zähe, krystallinisch erstarrende und bei 45 bis 50° wieder schmelzende Masse. — Die Tetrahydrocornicularsäure ist als eine *Diphenyloxyvaleriansäure* (vielleicht C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH_2-C(C_6H_5)COOH), die Hydrocornicularsäure als eine *Diphenyloxyangelicasäure* anzusehen.

R. Fittig (2) hat Seine (3) Untersuchung der *Isatropasäure* ausführlich mitgetheilt. Er nennt die bei 237° schmelzende

(1) Vgl. dagegen Rügheimer, dieser JB. S. 833. — (2) Ann. Chem. **206**, 34. — (3) JB. f. 1879, 717.

Säure nunmehr *α-Isatropasäure,* die isomere Modification *β-Isatropasäure.* Das geeignetste Trennungsmittel beider ist mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnter Eisessig. Bei der Umwandlung der Atropasäure durch Kochen mit Wasser erhält man relativ mehr β-Säure als beim Erhitzen für sich. Die beste Ausbeute an reiner α-Säure gewinnt man durch 24- bis 36 stündiges Erhitzen der Atropasäure in verschlossenen Kochflaschen bei einer langsam von 140 bis 160° gesteigerten Temperatur. Die *α-Isatropasäure* bildet (der früheren Angabe zuwider) niemals gut ausgebildete Krystalle, sondern stets Krusten oder kugelige Aggregate sehr kleiner Krystalle. Das *Calciumsalz* $C_{18}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$ scheidet sich aus vermischten Lösungen von Ammoniumsalz und Chlorcalcium in der Kälte langsam, beim Kochen sogleich und vollständig als pulveriger Niederschlag ab; es wird erst bei langem Erhitzen auf 200° wasserfrei. Das *Baryumsalz* $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2^1/_2 H_2O$ wird nicht wie das Calciumsalz, sondern nur durch Sättigung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten; es bildet Krusten, welche das Wasser eben so schwer wie das Calciumsalz verlieren. Der *Aethyläther* $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 180 bis 181° schmelzenden Krystallen. Die *β-Isatropasäure* ist bereits beschrieben. Ihr *Calciumsalz* $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3H_2O$ scheidet sich aus der gemischten Lösung von Ammoniumsalz und Chlorcalcium nach längerem Stehen in sternförmig gruppirten, kurzen glänzenden Prismen, beim Kochen sogleich als deutlich krystallinischer, glänzender Niederschlag ab. Das *β-Baryumsalz* wird in analoger Weise beim Kochen als schwerer, aus kleinen glänzenden Prismen bestehender Niederschlag erhalten. Der *β-Aethyläther* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Bei der Oxydation mit Chromsäure geben α- und β-Isatropasäure dieselben, bereits besprochenen Producte. Die Angaben über die trockene Destillation der Isatropasäure beziehen sich auf die α-Säure; die Säure $C_{17}H_{14}O_2$ nennt Fittig *Atronsäure,* den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, der durch weitere Zersetzung der Atronsäure entsteht ($C_{17}H_{14}O_2 = C_{16}H_{14} + CO_2$),

Atronol (1). Die Atronsäure wird aus der verdünnten ammoniakalischen Lösung des vom Atronol zuvor befreiten Destillats durch Chlorcalcium gefällt und durch Umkrystallisiren des Niederschlages gereinigt. Sie wird aus dem Calciumsalz durch Salzsäure als weifses amorphes Pulver erhalten. In Wasser, selbst siedendem, ist sie schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Aus beiden krystallisirt sie in wasserhellen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 164°. Sie entsteht nach der Gleichung: $C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O + CO$. *Atrons. Calcium* $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$ wird wie oben angegeben als flockiger Niederschlag erhalten, der sich beim Stehen, schneller bei gelindem Erwärmen in glänzende Nadeln verwandelt. Er ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln, die auf dem Filter zu einem silberglänzenden Blatt zusammentrocknen. *Atrons. Baryum* $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba + 4H_2O$ wird wie das Calciumsalz erhalten und gleicht diesem sehr, ist jedoch erheblich leichter löslich. Das *Atronol* siedet bei 325 bis 326° (Quecksilberfaden fast ganz im Dampf). Mit Salpetersäure giebt es ein öliges Nitroproduct. Durch kurzes Erwärmen mit 2 bis 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure auf 50° geht es in eine *Sulfosäure* über, welche aus Wasser in farblosen, sehr leicht löslichen, bei 130 bis 131° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Atronolsulfos. Baryum* $(C_{16}H_{13}SO_3)_2Ba$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, weit leichter in siedendem, aus welchem es beim Erkalten in prächtigen, nach dem Trocknen silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Das *atronolsulfos. Calcium* $(C_{16}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$ ist dem Baryumsalze sehr ähnlich, jedoch beträchtlich leichter löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung liefert das Atronol *o-Benzoylbenzoësäure*. — Gegen Schwefelsäure verhalten sich α- und β-Isatropasäure durchaus gleich. Die bei niederer Temperatur (40 bis 45°) entstehende Säure $C_{17}H_{14}O_2$ ist von der Atronsäure verschieden und wird *Isatronsäure* genannt; sie ist in dem Reactionsproducte

(1) Das Destillat enthält aufser unveränderter α-Säure auch β-Isatropasäure..

wahrscheinlich in Form einer Sulfosäure enthalten, da dieses in Wasser löslich ist. Die Isatronsäure ist in Wasser fast nicht, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Eine warme Lösung in verdünntem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einem Brei perlmutterglänzender Blättchen. Das *isatrons. Calcium* $(C_{17}H_{13}O_2)_2Ca$ fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zur ammoniakalischen Lösung der Säure als höchst voluminöser Niederschlag, der erst beim Kochen dicht wird; es ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich, die heifs gesättigte Lösung bleibt beim Erkalten klar. Das *isatrons. Baryum* $(C_{17}H_3O_2)_2Ba + 6H_2O$ wird in analoger Weise als zäher, allmählich erhärtender Niederschlag erhalten; es krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen dicken Prismen und ist in kaltem fast unlöslich. Die bei höherer Temperatur (90°) entstehende Sulfosäure $C_{16}H_{12}SO_3$ nennt Fittig *Atronylensulfosäure*, das im Lichte entstehende Zersetzungsproduct derselben, welches die Formel $C_{16}H_{10}SO_2$ besitzt, *Atroninsulfon*. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

P. Groth (1) mafs die *Triphenylessigsäure* (2) krystallographisch; sie erwies sich als monosymmetrisch. a : b : c = 0,8346 : 1 : 0,9250; $\beta = 42°34^1/_2'$. Combinationen (dicktafelartige, rhomboëderähnliche) : (001) 0 P, (11$\bar{1}$) P mit ($\bar{2}$03) $^2/_3$ P ∞, (110) ∞ P und (010) ∞ P ∞. Beobachtete Winkel : (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 78°4', (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = 79°20', (110) : (001) = 50°7'. Spaltbarkeit deutlich nach (10$\bar{1}$) P ∞. Die optische Axenebene steht senkrecht zu (010), die zweite Mittellinie fast senkrecht zu (001).

J. Stenhouse und C. E. Groves (3) machten eine kurze Mittheilung über *Usninsäure* (4). Sie reinigen die Säure, indem Sie von der Unlöslichkeit ihres Natriumsalzes in einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat Gebrauch machen. Aus dem durch wiederholte Ausfällung gereinigten Natriumsalze wird die Säure durch Essigsäure oder Salzsäure abgeschieden und aus Benzol umkrystallisirt. Kocht man das Natriumsalz

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 480. — (2) JB. f. 1878, 479. — (3) Chem. Soc. J. 39, 234. — (4) JB. f. 1875, 610, 612.

einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von saurem Natriumcarbonat unter Luftabschlufs, so wird es zersetzt und giebt eine gelbe Lösung, die an der Luft augenblicklich fast schwarz wird; Schwefelsäure fällt aus der gelben Lösung einen bräunlichen Niederschlag, welcher in Alkohol leicht löslich ist und daraus krystallisirt werden kann. Usninsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung sehr leicht zu einer tief orangebraunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser die Usninsäure fast ganz unverändert niederschlägt. Erwärmt man jedoch die Lösung (am besten 1 Thl. Usninsäure auf 3 Thl. Schwefelsäure) drei Stunden auf 60°, so scheidet sich beim Eingiefsen derselben in (15 Thle.) Wasser eine neue Säure, die *Usnolsäure*, als dicker Niederschlag aus. Derselbe wird mit (30 Thln.) Wasser gewaschen und zur Entfernung der anhängenden Säure mit (10 Thln.) Alkohol kurze Zeit gekocht; nach 24stündigem Stehen wird das krystallinische Product gesammelt, in (40 Thln.) siedendem Alkohol gelöst und die Lösung auf die Hälfte concentrirt, worauf sich die Usnolsäure beim Stehen in kleinen gelblichen Primen ausscheidet. Sie schmilzt bei 213,5°, löst sich nur wenig in kochendem Weingeist (beim Erkalten scheidet sich nur ein relativ kleiner Theil aus), kaum in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien löst sie sich mit orangebrauner Farbe. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure führt zu der Formel $C_{27}H_{24}O_{10}$ oder $C_{54}H_{48}O_{20}$, deren Beziehung zur Usninsäure erhellt, wenn man letzterer die Formel $C_{54}H_{50}O_{11}$ giebt.

J. Löwe (1) hat die *Gerbsäure* der *Eichenrinde* untersucht (2). Theils wurde die Eichenrinde direct, theils das durch Extraction mit kaltem Wasser und Eindampfen des Auszuges im Vacuum erhaltene Extract mit 90 procent. Weingeist behandelt, der weingeistige Auszug abdestillirt, der Rückstand in dem 8- bis 10-fachen Volum heifsem Wasser gelöst, die Lösung nach einigen Tagen von einem rothbraunen Niederschlage abfiltrirt und mit Kochsalz gesättigt, wobei eine weitere Ausscheidung desselben

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1881, 208. — (2) Vgl. Etti, JB. f. 1880, 898.

Körpers eintritt. Die abermals filtrirte Lösung wird darauf zunächst mit Aether geschüttelt, welcher beim Abdestilliren Gallussäure und Ellagsäure hinterläfst, dann wiederholt mit Essigäther. Der Destillationsrückstand wird in wenig kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung neben Schwefelsäure verdunstet : die *Eichenrindengerbsäure* hinterbleibt als glänzende rothbraune Masse, die ein zimmtfarbenes Pulver liefert. Ihre wässerige Lösung fällt Eisenchlorid erst schwarzblau, dann grauschwarz, Brechweinstein, Eiweifs, Leim und Alkaloïde anfangs gelbweifs, dann mehr bräunlich. Löwe giebt ihr die Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$ und nach dem Trocknen bei 120° $C_{28}H_{28}O_{14}$, welche jedoch erheblich mehr Wasserstoff erfordern, als die Analysen ergaben (1). Aus der alkoholischen Lösung fällt durch eine heifse Bleiacetatlösung das *Bleisalz* $C_{28}H_{28}Pb_3O_{17}$ (bei 100° getrocknet) als gelbbrauner, lederfarbener Niederschlag. Der oben erwähnte, durch Kochsalz ausgefällte Körper entspricht nach wiederholtem Lösen in Weingeist und Fällen durch Wasser und Trocknen bei 120° der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$, ist demnach als ein *Anhydrid* der löslichen Eichenrindengerbsäure anzusehen. Er ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, reichlich dagegen in einer (kochsalzfreien) wässerigen Lösung der löslichen Gerbsäure. (Löwe erklärt so die Mitwirkung der unlöslichen Modification im Gerbeprocefs). Das Anhydrid giebt ebenfalls eine *Bleiverbindung* $C_{28}H_{22}PbO_{12}$ (bei 100° getrocknet). Es kann aus der wasserlöslichen Gerbsäure durch längeres Erhitzen der Lösung auf 108 bis 110° erhalten werden. Die wasserlösliche Gerbsäure sowohl als das Anhydrid liefern bei längerem Erhitzen mit verdünnter (1- bis 2 procentiger) Schwefelsäure auf 108 bis 110° *Eichenroth* $C_{28}H_{22}O_{11}$ (2); Zucker entsteht hierbei *nicht*.

(1) Dasselbe gilt, mit einer einzigen Ausnahme, von allen übrigen Formeln. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 899 und 1060.

Sulfosäuren der Fettreihe.

W. Spring und E. Legros (1) erhielten *methylunterschwefligs. Natrium*, $2(CH_3S_2O_3Na).H_2O$, durch Einwirkung von Jodmethyl und unterschwefligs. Natrium zu gleichen Mol. am Rückflufskühler. Es läfst sich der Rohmasse durch Alkohol entziehen und krystallisirt aus diesem in Blättchen, welche unter dem Exsiccator opak werden und bei 50° sich völlig zersetzen. Wasser löst das Salz auf, doch zerfällt es damit in der Wärme in Methylsulfhydrat und saures Natriumsulfat; durch Basen wird gleichfalls Methylsulfhydrat daraus gebildet; Salpetersäure oxydirt es zu Methylsulfosäure; bei 100° entsteht Methyldisulfid, wahrscheinlich neben dithions. Natrium (vgl. JB. f. 1874, 201 und 205 : äthylunterschwefligs. Natrium).

Crum Brown und A. Blaikie (2) beobachteten, dafs Trimethylsulfinsulfhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leicht oxydirt wird unter Bildung von *unterschwefligs. Trimethylsulfin* $[(CH_3)_3S]_2S_2O_3.H_2O$, welches bei geringer Temperaturerhöhung das Krystallwasser verliert und bei gewöhnlicher Temperatur langsam Methylsulfid abspaltet. Bei etwa 135° schmilzt das Salz und zerfällt dabei glatt in Methylsulfid, welches unter Aufschäumen entweicht und eine Verbindung SO_2=[-O-S$(CH_3)_3$, CH_3-S-], welche als farblose krystallinische Masse zurückbleibt. Dieselbe ist zerfliefslich und krystallisirt aus Alkohol in langen, bei etwa 100° schmelzenden Nadeln. Die Verbindung wird leicht oxydirt, entfärbt Jodlösung jedoch nicht und zersetzt sich bei etwa 140° unter Entwicklung von schwefliger Säure. — Unter der Voraussetzung, dafs den unterschwefligs. Alkalien die Constitution SO_2=[M-O-, M-S-] zukommt, drücken Brown und Blaikie den Zerfall des *unterschwefligs. Trimethylsulfins* durch nachstehende Gleichung aus : SO_2=[-O-S$(CH_3)_3$, $(CH_3)_3$S-S-] = $(CH_3)_2S$ + SO_2=[$(CH_3)_3$SO, CH_3S]. Eine analoge Zersetzung erleidet das schön krystallisirende *schwefligs. Trimethylsulfin* beim Erhitzen auf 170°. Dasselbe wurde da-

(1) Bull. Acad. Belg. **2**, Nr. 12. — (2) J. pr. Chem. [2] **23**, 395.

durch dargestellt, dafs eine Lösung des Trimethylsulfinhydrats in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit schwefliger Säure gesättigt und sodann mit der anderen Hälfte gemischt wurde. Die bei der Spaltung neben Methylsulfid entstehende Verbindung liefert beim Behandeln mit Jodkalium Trimethylsulfinjodid und *methylsulfons. Kalium* CH_3-SO_2-OK, welches mit dem von Kolbe (1) beschriebenen Salze identisch ist. Die Zersetzungsgleichung des *schwefligs. Trimethylsulfins* ist demnach : $[(CH_3)_3S]_2 SO_3 = (CH_3)_2S + [(CH_3)_3S, CH_3]{=}SO_3$. Letzterem wird folgende Constitution zuerkannt : $[(CH_3)_3S\text{-}, (CH_3)_3SO]{=}SO_2$. — *Dithions. Trimethylsulfin*, $[(CH_3)_3S]_2S_2O_6 . H_2O$, durch Neutralisiren einer Lösung von Dithionsäure mit Trimethylsulfinhydrat und Eindampfen in luftbeständigen, in Alkohol unlöslichen würfelartigen Krystallen erhalten, verliert gegen 120° das Krystallwasser, bei 220° schweflige Säure, indem es in Sulfat $[(CH_3)_3S]_2SO_4$ übergeht, und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen auf etwa 200° (?) schliefslich in Methylsulfid und *Trimethylsulfinmethylsulfat* : $[(CH_3)_3S]_2S_2O_6, H_2O = H_2O + SO_2 + (CH_3)_2S + (CH_3)_3S$-$CH_3SO_4$.

W. Spring und C. Winsinger (2) haben Sich mit der Einwirkung von *Trichlorjod* auf *Aethylsulfosäure* beschäftigt. Läfst man diese Körper in einem derartigen Verhältnifs bei 150° im Rohr aufeinander reagiren, dafs sämmtlicher Wasserstoff der Säure durch Chlor ersetzt werden kann, so wird *Hexachlorkohlenstoff* nach folgender Gleichung gebildet : $C_2H_5SO_3H + 4 JCl_3 = C_2Cl_6 + ClSO_3H + 5 HCl + 2 J_2$. Fügt man weniger Chlorjod zur Masse und erhitzt auf 170° 4 bis 6 Stunden hindurch, gleichfalls im Rohr, so erhält man eine Säure, die mittelst Baryumhydroxyd in ein Salz der Formel $C_2H_4ClBaSO_4$ umgewandelt werden konnte. Letzteres wird durch Behandeln mit Ammoniak bei 100° im Rohr (während 4 Stunden) in ein Amidoderivat der Formel des *Monochlortaurins* $C_2H_3Cl(NH_2)SO_3H$ übergeführt, das mittelst Bleihydroxyd vom Ammoniak befreit und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abge-

(1) Ann. Chem. Pharm. 54, 174 (1845). — (2) Bull. Acad. Belg. 3, Nr. 12.

schieden wurde. Der Körper schmilzt zwischen 191 und 201°. Das oben erwähnte *Barynmsalz* scheint die Constitution $C_2H_3Cl[-O-, -SO_3-]Ba$ zu besitzen und die Säure, welche die Entstehung des Monochlortaurins veranlafste, *Dichloräthylsulfosäure* $C_2H_3Cl_2-SO_3H$ zu sein. Fügt man der rohen, dem Reactionsproduct durch Aether entzogenen Säure Silbercarbonat zu, so entsteht ein Silbersalz, dessen Lösung sich beim Verdampfen auf dem Wasserbade unter Abscheidung von Chlorsilber und Sauerwerden zerlegt und das hiernach bei der Analyse sich als ein Gemenge von äthylsulfos. Silber und einem Silbersalz der Formel $C_2H_3Cl(OH)SO_3Ag$ (isäthions. Silber?) erwies. Es geht daher die Zersetzung der ersteren Silberverbindung offenbar nach folgenden zwei Gleichungen vor sich : 1) $C_2H_3Cl_2SO_3Ag + H_2O = C_2H_3Cl(OH)SO_3Ag + HCl$ und 2) $C_2H_3Cl(OH)SO_3Ag + HCl = C_2H_3Cl(OH)SO_3H + AgCl$. — *Diäthylsulfon* (in welchem durch freies Chlor eben so wenig eine Ersetzung des Wasserstoffs im Radical C_2H_5 möglich ist, als in der Aethylsulfosäure, was ein besonderer Versuch lehrte) gab ebenfalls durch Einwirkung bei 140 bis 150° von Trichlorjod neben Sulfurylchlorid Hexachlorkohlenstoff; die Reaction läfst sich also schreiben : $(C_2H_5)_2SO_2 + 8\,JCl_3 = 2\,C_2H_6 + SO_2Cl_2 + 4\,J_2 + 10\,HCl$. Mit einer unzureichenden Menge Chlorjod, ebenfalls bei der gleichen Temperatur, reagirte das Diäthylsulfon (während 6 bis 7 Stunden) derart, dafs ein Gemenge der Körper $C_2H_3Cl_3$ und $C_2H_2Cl_4$ wiederum neben Sulfurylchlorid entstand, sowie eine Krystallmasse, welche in der Flüssigkeit, die unterhalb 250° aus dem Rohproduct destillirte und das eben erwähnte Gemenge einschlofs, suspendirt war. Diese Krystalle waren der Analyse nach ein Gemisch der Zusammensetzung $2\,(C_2H_5)_2SO_2 + C_2H_5SO_2C_2H_4Cl$, welches sich indefs nicht reinigen liefs. — Freies Chlor führt *Schwefeläthyloxyd*, $(C_2H_5)_2SO$, welches in Wasser aufgelöst ist, in Chloräthyl, Diäthylsulfon und Chlorwasserstoffsäure über, neben einer bei 81° siedenden Flüssigkeit der Formel eines *Aethylsulfochlorids*, $C_2H_5SO_2Cl$. Dasselbe löst sich mit Zersetzung in Wasser und giebt mit Silberoxyd behandelt äthylsulfos. Silber. — Die Einwirkung von Chlor auf

›ckenes Schwefeläthyloxyd gab bis jetzt keine entscheidenden sultate.

Nach F. Carl (1) wird *Isäthionsäure* durch Chromsäure *Sulfoëssigsäure* $CH_2(SO_3H)COOH$ oxydirt. Das *Baryumsalz* r letzteren löst sich bei 20° in 375 Thln. Wasser. Das *Am-niumsalz* krystallisirt in starken zerfliefslichen Nadeln. Das *lciumsalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Der hmelzpunkt der Sulfoessigsäure wurde theils bei 68 bis 70°, eils bei 72° gefunden. *Isäthions. Baryum* erleidet bei 190 bis 0° dieselbe Veränderung wie isäthions. Ammoniak, d. h. geht öfstentheils in *diisäthions. Baryum* (2) über; daneben entsteht kleiner Menge besonders bei höherer Temperatur (250°) lfoessigs. Baryt. Bei 290° tritt tiefere Zersetzung unter Ab-ieidung von Kohle ein.

A. P. N. Franchimont (3) erhielt die *Sulfoëssigsäure* s *Essigsäureanhydrid* (2 Mol.) mittelst concentrirter Schwefel-ıre (1 Mol.) und Eingiefsen des unter lebhafter Wärmeent-ıdung entstehenden Products in Wasser; gleiche Mol. der ›mponenten reagiren nicht glatt miteinander. Vielleicht ent-ıht bei dieser Reaction anfänglich eine Acetylschwefelsäure (4).

Nach K. Haushofer (5) krystallisirt das im obenstehenden ·tikel beschriebene *sulfoëssigs. Baryum* monosymmetrisch. : b : c = 1,3977 : 1 : 3,3511; β = 87°20′. Sehr kleine Kry-illblättchen der Combination c = 0P(001), p = ∞P(110), = —P(111), r = 7/5P(775), s = 1/2P(112), v = 2/5P(225), = 1/3P, a = ∞P∞(100). Gemessene Winkel c : p = 88°26′, : p = 71°19′, c : o = 74°53′.

(1) Ber. 1881, 63. — (2) JB. f. 1879, 734. — (3) Verslagen en Mededeegen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam 1881; mpt. rend. 92, 1054. — (4) Vgl. Oppenheim, JB. 1870, 398. — Zeitschr. Kryst. 6, 137.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

P. Claesson (1) theilt eine neue Methode zur Darstellung von Trisulfonsäuren, speciell von *Toluoltrisulfonsäure* mit. Wasserfreies α-toluoldisulfons. Kali (1 Mol.) wird mit Chlorsulfonsäure (3 Mol.) übergossen, wobei die Toluoldisulfonsäure in ihr Chlorid übergeht. Bei längerem Erhitzen auf 240° wird dasselbe durch Einwirkung des entstandenen sauren schwefels. Kalis wieder in die Säure verwandelt, während gleichzeitig ein drittes Mol. Chlorsulfonsäure, welches vor der Reaction anscheinend molekular gebunden ist, unter Bildung von Trisulfonsäure in Wirkung tritt. Die weingelbe Schmelze bildet nach dem Erkalten eine harte, glasartige, in Wasser sich langsam lösende Masse. — Zur Abscheidung der Säure wird das Baryum- oder Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid (3 Mol.) behandelt; nachdem bei etwa 120° eine lebhafte Reaction eingetreten, der gröfste Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und zur Entfernung noch vorhandenen Toluoldisulfonchlorids mit Aether extrahirt, wobei fast reines *Toluoltrisulfonchlorid* $C_7H_5(SO_2Cl)_3$ zurückbleibt. Die völlige Reinigung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, worin die Verbindung sehr schwer löslich, aus Schwefelkohlenstoff oder besser Chloroform bewirkt. Aufser Toluoldisulfonsäurechlorid entstehen so gut wie keine Nebenproducte. Es wird somit nur eine Trisulfonsäure erhalten. Durch Erhitzen des Chlorids mit 12 Thln. Wasser auf 130 bis 140° und Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade bis zur Verjagung aller Salzsäure resultirt die freie Säure. Die *Toluoltrisulfonsäure* $C_7H_5(SO_3H)_3$, $6 H_2O$ krystallisirt in langen, feinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Von den 6 Mol. Krystallwasser entweichen aus ihr 3 bei 100°, die anderen erst bei höherer Temperatur. Die bei 100° getrocknete Säure ist zerfliefslich und schmilzt bei 145°. Die Sulfoncomplexe haben vermuthlich die symmetrische Stellung 2, 4, 6 zu einander. — Das

(1) Ber. 1881, 307.

Kaliumsalz $C_7H_5(SO_3K)_3$, $3^1/_2 H_2O$ bildet grofse, rhombische, in Wasser leicht lösliche, verwitternde Krystalle, welche bei 100° ihr Wasser verlieren; das *Baryumsalz* $(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3$, $14 H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; es verliert im Vacuum 10, bei 100° überdiefs 2 Mol. und über 200° den Rest seines Krystallwassers. — Das *Bleisalz* hat die Formel $(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3$, $8 H_2O$. Das *Amid*, $C_7H_5(SO_2NH_2)_3$, durch Erwärmen des Chlorids mit wässerigem Ammoniak erhalten, stellt mikroskopische, in Wasser beinahe unlösliche, in warmem Ammoniak ziemlich leicht lösliche, nicht unzersetzt schmelzbare Krystalle dar.

Ira Remsen und P. H. Broun (1) haben *Mesitylensulfosäure (Sulfomesitylensäure)* in das *Sulfinid* verwandelt. Zur Bereitung der Säure behandelten Sie *Mesitylensäure* im trockenen Zustande mit Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid während 48 Stunden. Die Mesitylensäure stellten Sie durch Oxydation des Mesitylens mit einer Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht dar, welche mit dem zweifachen Vol. Wasser verdünnt war. Die rohe Sulfosäure, eine dunkle Masse, reinigt man mittelst des *Calciumsalzes* $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3\text{-}Ca\text{-}CO_2) . 4 H_2O$. Dieses erscheint in zwei Modificationen, einer wenig (α-) und einer leichter löslichen (β-). Behandelt man die α-Modification nach der Umwandlung ins Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid und danach Ammoniak, so geht sie in das beschriebene *Sulfinid* (2) über, welches letztere nach erneuter Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak in eine bei 287° schmelzende Substanz, wahrscheinlich ein Diamid (3), sich verwandelt. — Schmilzt man die α-Modification des sulfomesitylens. Kaliums mit Kalihydrat, so bildet sich *o-Oxymesitylensäure* (4).

L. Barth und J. Herzig (5) erhielten *Mesitylendisulfosäure* in zerfliefslichen, an der Luft sich röthenden, übrigens nicht analysirten Nadeln nach folgender Methode. 1 Thl. Mesitylen wird in 10 Thln. rauchender Schwefelsäure aufgelöst, zwei bis drei Tage hindurch auf 30 bis 40° erwärmt und dem Ge-

(1) Am. Chem. J. 3 216. — (2) JB. f. 1880, 922. — (3) JB. f. 1880, 923 f. — (4) JB. f. 1869, 421. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 815.

misch danach in Zwischenräumen von 10 Stunden 3 bis 4 Thle. Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Nach der Reaction giefst man in Wasser, kocht einige Zeit zur Entfernung der schwefligen Säure, sättigt mit Bleicarbonat und verdampft das Filtrat. Das so gewonnene Bleisalz wird zur Reinigung mit Alkohol ausgezogen, in welchem dasjenige der Monosulfosäure löslich, das der Disulfosäure unlöslich ist, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und mit Kaliumcarbonat ins *Kaliumsalz* $C_6H(CH_3)_3(SO_3K)_2 . 2H_2O$ verwandelt. Dieses zeigt nach dem Umkrystallisiren aus 80- bis 90 procentigem Alkohol Nadeln; aus demselben wurde durch Eindampfen mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Alkohol, Abdampfen von diesem, Behandeln mit Bleicarbonat sowie danach Schwefelwasserstoff die freie Säure dargestellt. Das aus letzterer bereitete *Natriumsalz*, $C_6H(CH_3)_3(SO_3Na)_2 . 1^1/_2 H_2O$ bildet weifse Nadeln, das *Kupfersalz* $C_6H(CH_3)_3(SO_3)_2Cu$ eine grünliche Masse, das *Baryumsalz* $C_6H(CH_3)_3(SO_3)_2Ba . 3H_2O$ kleine zugespitzte Nadeln. — Schmilzt man das *mesitylendisulfos. Kalium* (1 Thl.) mit Kali (4 bis 5 Thln.) unter Steigerung der Temperatur bis auf 250°, so entsteht *Oxymesitylensäure* (1), deren *Baryumsalz* mit 6 Mol. Wasser krystallisirte; ersteres zerlegt sich bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Mesitylen, woher es kommt, dafs Destillation mit Cyankalium daraus keine glatten Umsetzungsproducte erzeugt. Ein Gleiches läfst sich vom Schmelzen mit ameisens. Natrium aussagen. Brom giebt mit dem disulfos. Salz Dibrommesitylen.

P. Spica (2) hat im Verfolg Seiner früheren Arbeiten über *Cymolsulfosäure* (3) durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf *Cymol* (Siedepunkt 178 bis 179°) aufser der schon bekannten Cymolsulfosäure $C_6H_3(CH_{3[1]}C_3H_{7[4]}SO_3H_{[2]})$ eine damit *isomere* Säure $C_6H_3 . (CH_{3[1]}C_3H_{7[4]}SO_3H_{[3]})$ erhalten. Die Trennung beider Säuren geschieht mittelst der Baryumsalze, entweder durch fractionirte Krystallisation, oder besser durch Behandeln derselben mit 98 procentigem Alkohol,

(1) JB. f. 1869, 421. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 198; Ber. 1881, 652. — (3) Siehe die JB. f. 1880, 924 erwähnte Abhandlung.

orin das *Baryumsalz* der neuen Säure sehr wenig löslich ist. ie neue *Cymolsulfosäure*, durch Zerlegen des Bleisalzes mit chwefelwasserstoff dargestellt, krystallisirt in farblosen, zerießlichen Prismen, welche bei 86 bis 87° schmelzen. Das *Baumsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . H_2O$ krystallisirt in weifsen mikroкopischen Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 0,468 Thle. es trockenen (wasserfreien ?) Salzes. Das *Bleisalz* bildet weifse chüppchen und enthält 3 Mol. Krystallwasser, von denen beim rhitzen bis auf 190° 1½ bis 2 Mol. entweichen. 100 Thle. Vasser lösen bei 11 bis 16° 1,5 bis 1,76 des trockenen (wasserreien ?) Salzes. Das *Natriumsalz* (+ H_2O) krystallisirt in rofsen glänzenden Schuppen, welche bei 190° ihr Krystallwasser erlieren. — Diese Cymolsulfosäure liefert beim Behandeln mit lkoholischem Ammoniak ein in Nadeln oder Tafeln krystallisiendes, bei 73,5 bis 74° schmelzendes *Amid*, $C_{10}H_{13}SO_2\text{-}NH_2$.

Anschliefsend an obige Untersuchungen von Spica macht ι. Claus (1) einige Bemerkungen über *p-Cymolsulfosäuren* (2). r erhielt durch Eintragen von Cymol in Schwefelsäurehydrat ei gewöhnlicher Temperatur neben der gewöhnlichen (α-) Cyolsulfosäure eine geringe Menge einer isomeren Säure : *β-Cyolsulfosäure*. Um diese reichlicher zu gewinnen, mufs man die ulfurirung des Cymols auf dem Wasserbade vornehmen und u dem Ende auf 1 Thl. Kohlenwasserstoff 5 Thle. Schwefeläure verwenden. Aus dem Rohproduct krystallisirt nach dem ättigen mit Baryumcarbonat zunächst das α-cymolsulfos. Salz nd läfst sich aus der verdampften Mutterlauge dasjenige der ymoldisulfosäure durch absoluten Alkohol ausziehen. Der ückstand trocknet sodann über Schwefelsäure zu einer hornrtigen Masse, dem *β-cymolsulfos. Baryum* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 3 H_2O$ in. Dasselbe besitzt einen intensiv süfsen Geschmack im egensatz zu seinem Isomeren, das herb und bitter schmeckt. as entsprechende *β-cymolsulfos. Blei* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb . 3 H_2O$ rystallisirt ebensowenig wie das Baryumsalz und ist wie dieses ehr leicht löslich. Die hieraus gewonnene *β-Cymolsulfosäure*

(1) Ber. 1882, 2139. — (2) JB. f. 1873, 364; f. 1878, 809.

zeigt körnige, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche Massen, die nach dem Trocknen bei 100° zwischen 130 und 131° schmelzen (die gewöhnliche α-Cymolsulfosäure schmilzt nach Claus im wasserhaltigen Zustande bei 78 bis 79°, im wasserfreien bei 220°). Das *Natriumsalz* $C_{10}H_{13}SO_3Na . H_2O$ zeigt wie das *Kaliumsalz* $C_{10}H_{13}SO_3K . H_2O$ leicht lösliche, undeutliche Krystalle, das *Kupfersalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu . H_2O$ mikroskopische grüne Blättchen; das *Calciumsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca . 2 H_2O$ gleicht dem beschriebenen Baryumsalz.

H. E. Armstrong und N. C. Graham (1) haben die Arbeiten von Ebert und Merz (2) über *Naphtalindisulfosäuren* und *Naphtolsulfosäuren* sowie von Schäffer (3) über die letzteren wieder aufgenommen und sind zu folgenden Resultaten gelangt. Das *Calciumsalz* der *β-Naphtol-α-sulfosäure* krystallisirt mit 5 Mol. Wasser, aber im Uebrigen in den Formen, wie sie Schäffer beschreibt; das *Kaliumsalz* derselben ist schwieriger als jenes und zwar zu 2 Thln. in 100 Thln. Wasser von 15° löslich und zeigt es in wässeriger Lösung eine schwache blaue Fluorescenz; das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6(OH)(SO_3)]_2Ba, 6 H_2O$, läfst sich leicht aus dem Calciumsalz mittelst Chlorbaryum in heifser Lösung erhalten. Beim Erkalten der letzteren krystallisirt es in durchscheinenden langen schmalen Prismen, welche analog dem Calciumsalz die Eigenschaft besitzen, in heifses Wasser gebracht sich wasserfrei abzuscheiden und sodann schwieriger aufzulösen. — *Monobrom-β-naphtol-α-sulfos. Kalium*, $C_{10}H_5Br(OH)(SO_3K), 2 H_2O$, entsteht mittelst Brom aus dem oben erwähnten Kaliumsalz. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in breiten durchscheinenden Prismen oder rhombischen Tafeln; 4 Thle. wasserfreies Salz lösen sich in 1000 Thln. Wasser von 15°, in heifsem Wasser ist es mäfsig löslich; Salpetersäure oxydirt es zu Phtalsäure. *Monobrom-β-naphtol-α-sulfos. Calcium*, $[C_{10}H_5Br(OH)(SO_3)]_2Ca . x H_2O$, analog dem Kaliumsalz bereitet, zeigt sowohl gegen heifses als kaltes Wasser sehr geringe Lös-

(1) Chem. Soc. J. **39**, 133, 141. — (2) JB. f. 1876, 669 f. und 673. — (3) JB. f. 1869, 488 f.

lichkeit und krystallisirt aus diesem langsam in dünnen, glimmerartigen Blättchen, welche an der Luft leicht Wasser verlieren und dabei trübe werden. Auch ein *Dibrom-β-naphtol-α-sulfos. Kalium* wurde von Ihnen beobachtet, aber ein Tribromderivat darzustellen gelang nicht. — Läfst man Brom auf β-Naphtol-α-sulfos. Kalium in essigs. Lösung einwirken und zwar im Verhältnifs von 4 Mol. zu 1 Mol. Salz, so erhält man kein einfaches Bromderivat, sondern einen Körper der Formel $C_{10}H_4BrSO_6K$, entweder der Constitution $C_{10}H_3Br(O_2)(OH)SO_3K$, oder $C_{10}H_4(O_2)(OBr)SO_3K$. Die letztere Constitutionsformel ist die wahrscheinliche, wonach derselbe *bromoxylnaphtochinonsulfos. Kalium* wäre. Er krystallisirt aus Essigsäure in dunkelgelben glänzenden Tafeln, lufttrocken enthält er 1 Mol. Wasser, Brom verändert ihn bei 100° nicht mehr, kochende Salpetersäure eliminirt das Brom. — *Chlor* scheint in analoger Weise ein analoges Product mit β-naphtol-α-sulfos. Kalium zu bilden. — Gegenüber den Angaben von Ebert und Merz (1) müssen Sie Ihren Versuchen nach annehmen, dafs nicht nur die α-Naphtalindisulfosäure, sondern auch die *β-Naphtalindisulfosäure* durch Schmelzen mit Kali ein *Dioxynaphtalin* giebt, beziehungsweise dafs dieses sich aus der β-Naphtol-α-sulfosäure bilden kann. In der That erhielten Sie ein bei 158° schmelzendes neues (eigentliches α-?) *Dioxynaphtalin*, als Sie den leichter löslichen Theil von der Bereitung der gemischten naphtalindisulfos. Kaliumsalze (aus dem Calciumsalz gewonnen), und zwar das Rohproduct, schmolzen. Aus der Schmelze abgeschieden krystallisirt der neue Körper in feinen weifsen Nadeln; mit dem zweifachen seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, geht er in eine *Tetrasulfosäure* über (Dioxynaphtalin giebt nach Griefs (2) auf gleiche Weise behandelt eine *Disulfosäure*). Sie fanden ferner, dafs das von Griefs verwendete Dioxynaphtalin, welches von Diesem Ihnen übersendet wurde, sich von dem die Tetrasulfosäure bildenden

(1) JB. f. 1876, 457 und 673. — (2) JB. f. 1880, 931.

Körper nicht nur durch die Reaction mit der Schwefelsäure, sondern auch dadurch unterscheidet, dafs es ohne zu schmelzen sich unterhalb 200° schwärzt, auf Platinblech aber bei raschem Erhitzen schmilzt. Fügt man seiner alkalischen (farblosen) Lösung ein wenig *o-diazophenolsulfos. Salz* hinzu, so färbt es sich prachtvoll roth; eine Reaction, die der isomere Körper nicht zeigt. — Hieran anschliefsend knüpft Armstrong Betrachtungen an über die *Constitution des Naphtalins* im Sinne der Benzolhypothese, wonach Er der *β-Naphtalindisulfosäure* die Stellung 6, 7 giebt und die *α-Naphtalindisulfosäure* als ein *α-α*-Derivat (1, 8) betrachtet.

W. Smith und T. Takamatsu (1) stellten *ββ-Dinaphtylmonosulfosäure*, $C_{10}H_7$-$C_{10}H_6$-SO_2OH, aus *Isodinaphtyl* (2) dar. Die Reaction vollzieht sich zwischen 15 g Kohlenwasserstoff und 3 g concentrirter Schwefelsäure im Oelbade bei 200° während 5 bis 6 Stunden; es wird danach das Rohproduct mit Wasser gekocht und ohne zu filtriren mit Calciumcarbonat neutralisirt und das rohe *Calciumsalz*, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, mit diesem mehrfach ausgezogen. Dasselbe, $(C_{10}H_7C_{10}H_6SO_3)_2Ca . 2 H_2O$, zeigt weifse mikroskopische Nadeln; das entsprechende *Baryumsalz*, $(C_{10}H_7C_{10}H_6SO_3)_2Ba . 2 H_2O$ (?), ist diesem sehr ähnlich. Erhitzt man 10 g Isodinaphtyl mit 7 g concentrirter Schwefelsäure in übrigens der gleichen Weise, so erhält man *ββ-Dinaphtyldisulfosäure*, deren *Baryumsalz* $(C_{10}H_6)_2(SO_3)_2Ba . x H_2O$ ein gelblichweifses krystallinisches, leicht lösliches Pulver vorstellt. Das *Bleisalz*, welches auch wie es scheint mit Krystallwasser krystallisirt, ist ebenfalls leicht löslich. *ββ-dinaphtyltetrasulfos. Blei*, $(C_{10}H_5)_2(SO_3)_4Pb_2 . 6 H_2O$, wurde mittelst rauchender Schwefelsäure u. s. w. als leicht lösliches Salz erhalten.

H. Limpricht (3) hat durch Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf die von Mahrenholz, Gilbert und Brunnemann (4) beschriebene *Hydrazobenzoldisulfosäure*

(1) Chem. Soc. J. **39**, 551. — (2) Vgl. übrigens JB. f. 1877, 391. — (3) Ber. 1881, 1359. — (4) JB. f. 1880, 909.

eine *Brombenzolsulfosäure*, $C_6H_4Br(SO_3H)$, erhalten. Zur Darstellung der letzteren wird Hydrazobenzoldisulfosäure nach und nach unter gelindem Erwärmen in concentrirte Bromwasserstoffsäure eingetragen. Unter Entweichen von Stickstoff färbt sich die Flüssigkeit tief roth. Der beim Abdampfen derselben bleibende Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlens. Blei neutralisirt und nach Entfernung des Chlorbleis durch Weingeist mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Weder die Säure noch ein Salz derselben konnte krystallisirt erhalten werden. Das *Baryumsalz* und *Kaliumsalz* bilden farblose, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Massen. Ersteres löst sich auch leicht in Alkohol, während das Kaliumsalz darin unlöslich ist. Das *Chlorid* $C_6H_4BrSO_2Cl$ (?) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Kaliumsalz erhalten, bildet eine in der Kälte harte, in der Wärme zähe weifse Masse. Aus ätherischer Lösung kann es in Krystallen erhalten werden, welche bei 185 bis 187° schmelzen. Das *Amid* $C_6H_4BrSO_2NH_2$ (?) bildet farblose Nadeln, welche bei 225 bis 230° unter Zersetzung schmelzen.

J. Herzig (1) erhielt eigenthümlicher Weise durch Einwirkung von einem grofsen Ueberschufs an concentrirter Schwefelsäure (10 Thln.) auf *Monobrombenzol* (1 Thl.) ein Gemenge von *Dibrombenzolsulfosäure* (wahrscheinlich die von Lenz (2) beschriebene) und *Monobrombenzoldisulfosäure*. Von diesen kann die erstere aus der sauren Lösung durch Aether ausgeschüttelt werden, während die letztere danach aus dem Bleisalz erhalten wird. Diese wurde als *Kaliumsalz* analysirt. — Läfst man *p-Dibrombenzol* mit Schwefelsäure sechs bis sieben Stunden hindurch am Rückflufskühler sieden, so scheidet sich nach dem Erkalten eine braune Masse aus, in welcher *Tetra-* und *Hexabrombenzol* nachgewiesen werden konnten. — Aus *Tribrombenzol* entsteht in ähnlicher Weise (Erhitzen während vier bis fünf Stunden) hauptsächlich Hexabrombenzol, welches übrigens durch längere Einwirkung der Schwefelsäure zerfällt.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **82**, 525. — (2) JB. f. 1876, 638.

J. Post und C. G. Meyer (1) haben folgende Salze durch Sulfurirung des *m-Monochlornitrobenzols* $C_6H_4NO_{2[1]}Cl_{[3]}$ (2) erhalten. *α-m-monochlornitrobenzolsulfos. Baryum*, $(C_6H_3NO_2ClSO_3)_2$ Ba . $2H_2O$, kleine gelbbraune Nadeln oder Blättchen, die in Alkohol leicht löslich sind. *β-m-monochlornitrobenzolsulfos. Baryum*, $(C_6H_3NO_2ClSO_3)_2Ba$. $^1/_2 H_2O$, kleine gelbe, zu Drusen vereinigte, in Alkohol unlösliche Nadeln. *α-m-monochlornitrobenzolsulfos. Strontium*, $(C_6H_3NO_2ClSO_3)_2Sr$. $^1/_2 H_2O$, derbe braune, in Alkohol lösliche Blätter; das entsprechende *β Salz* ist ein wasserfreies blafsgelbes, in Alkohol lösliches Pulver. *α-m-monochlornitrobenzolsulfos. Kalium*, $C_6H_3NO_2ClSO_3K$, kleine Nadeln oder glänzende, in Alkohol leicht lösliche Blättchen; das *β-Salz*, $C_6H_3NO_2ClSO_3K$. $^1/_2 H_2O$, zeigt schwach gelbgefärbte Prismen. *α-m-monochlornitrobenzolsulfos. Natrium*, $C_6H_3NO_2$ $ClSO_3Na$. $2^1/_2 H_2O$, blafsgelbe, zu Büscheln vereinigte, verwitternde Nadeln. — Die aus den vorigen Verbindungen gewonnenen entsprechenden Amidoderivate sind die folgenden: *α-m-Monochloramidobenzolsulfosäure*, $C_6H_3NH_2ClSO_3H$, farblose seideglänzende, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. *β-m-Monochloramidobenzolsulfosäure*, schwach braun gefärbte, in Wasser schwer lösliche Blättchen. *β-m-monochloramidobenzolsulfos. Baryum*, $(C_6H_3NH_2ClSO_3)_2Ba$. $7^1/_2 H_2O$, derbe farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Behandelt man *m-Monochloramidobenzol* direct mit Schwefelsäure, so entsteht eine *Sulfosäure* $C_6H_3NH_2ClSO_3H$ in röthlichen, schwer in Wasser löslichen Krystallen, deren *Baryumsalz* $(C_6H_3NH_2ClSO_3)_2$ Ba . H_2O gelbe, zu Drusen vereinigte, in Alkohol lösliche, verwitternde Nadeln, *Strontiumsalz* $(C_6H_3NH_2ClSO_3)_2Sr$. $9H_2O$ farblose, in Wasser sowie Alkohol leicht lösliche verwitternde Nadeln, *Natriumsalz* $C_6H_3NH_2ClSO_3Na$. $^1/_2 H_2O$ schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln bilden. Auch ein Natriumsalz mit 2 Mol. Wasser existirt in farblosen Nadeln.

H. Allert (3) hat *m-Chloramidophenylmercaptan* sowohl

(1) Ber. 1882, 1605. — (2) JB. f. 1875, 317, 366. — (3) Ber. 1881, 1434.

durch Reduction der Chlorids der bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *m-Chlornitrobenzol* (1) entstehenden *m-Chlornitrobenzolmonosulfosäure*, als auch durch Nitriren des Chlorids der *o-Chlorbenzolsulfosäure* und Reduction der erzeugten Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Dasselbe besitzt nicht die Eigenschaft, bei Einwirkung organischer Säuren und Säurechloride analoge Basen zu bilden, wie sie A. W. Hofmann (2) aus dem salzs. o-Amidophenylmercaptan erhalten hat. Die Amido- und Sulfhydratgruppe stehen demnach in dem neuen Mercaptan zu einander nicht in der Ortho-, sondern, wie aus der letzteren Bildungsweise des Mercaptans hervorgeht, in der Parastellung. Zur Darstellung der *m-Chlornitrobenzolmonosulfosäure* wird m-Chlornitrobenzol mit einem Ueberschufs von rauchender Schwefelsäure 4 bis 5 Tage lang auf dem Wasserbade im Kolben oder im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlens. Blei neutralisirt. Das *Bleisalz* und *Baryumsalz* bilden Nadeln; ersteres ist in Wasser leicht, letzteres schwer löslich. Das in Wasser leicht lösliche *Kaliumsalz* krystallisirt in Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3K$. — Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet eine gelbe harzige, nach mehrwöchentlichem Stehen fest werdende Masse. Das *m-Chlornitrobenzolmonosulfochlorid*, aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt, ist ein gelbes, streng riechendes Oel. Durch Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure erhält man salzs. *m-Chloramidophenylmercaptan* in fleischfarbenen Nadeln, welche schon bei 100° unter Abgabe von Chlorwasserstoff in das bei 130° schmelzende freie Mercaptan $C_6H_3Cl(NH_2)SH$ übergehen. Letzteres kann auch aus der entzinnten Flüssigkeit nach dem Neutralisiren durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. — Zu demselben Mercaptan gelangt man, wenn man von der *o-Chlorbenzolsulfosäure* ausgeht, diese in das Chlorid (Schmelzpunkt 28 bis 29°) überführt, letzteres mit einem Gemisch gleicher Theile rauchender Schwe-

(1) JB. f. 1875, 366. — (2) JB. f. 1880, 626 f.

felsäure und Salpetersäure digerirt und das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende ölige *Chlornitrobenzolsulfochlorid* mit Zinn und Salzsäure reducirt. — Eine *m-Chlornitrobenzoldisulfosäure* wird durch allmähliches Eintragen von *m-Chlornitrobenzol* in siedende rauchende Schwefelsäure erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird ebenfalls mit kohlens. Blei neutralisirt. Das *Bleisalz* bildet in Wasser lösliche Blättchen; das *Baryumsalz* ist in Wasser absolut unlöslich; das *Kaliumsalz*, $C_6H_2Cl(NO_2)(SO_3K)_2$, zeigt perlmutterglänzende Schuppen. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure stellt eine schwarze, harzige Masse dar. Durch Reduction des aus dem Kaliumsalz und Phosphorchlorid dargestellten Chlorids der Säure mit Zinn und Salzsäure werden fleischfarbene Krystalle von salzs. *m-Chloramidophenyldimercaptan* erhalten, welche bei 100° Salzsäure abgeben und sich in höherer Temperatur zersetzen. Aus der entzinnten und neutralisirten Flüssigkeit wird durch Ausschütteln mit Aether das freie Mercaptan, $C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2$, gewonnen.

Th. Leone (1) erhielt durch tropfenweise Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin (80 g) auf *Mononitrocymol* (40 g) unter Abkühlen eine *Mononitrocymoldisulfosäure*, $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NO_2)(SO_3H)_2$. Diese kann in der üblichen Weise abgeschieden und mittelst des *Baryumsalzes* gereinigt werden. Letzteres besitzt die Formel $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NO_2)(SO_3)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$; es krystallisirt in weifsen, sternförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in gewöhnlichem Alkohol sehr wenig, in absolutem nicht löslich sind. Das *Bleisalz*, $C_6H(C_3H_7)(CH_3)(NO_2)(SO_3)_2Pb + 4^1/_2 H_2O$, das mittelst Schwefelsäure und sodann kohlens. Blei aus dem Baryumsalz gewonnen wurde, ähnelt in seinen Eigenschaften letzterem sehr.

P. Griefs (2) erhielt *Benzidindisulfosäure*, $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$, neben geringen Mengen einer damit isomeren (?) Säure, durch Erhitzen von *Benzidin* mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf etwa 170°. Zur Reinigung wird die Säure mit heifsem Wasser ausgezogen, in Ammoniak gelöst

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 512. — (2) Ber. 1881, 300.

und durch Salzsäure gefällt. Dieselbe krystallisirt in farblosen, wasserfreien Blättchen, welche in heifsem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether fast nicht löslich sind und sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzen. Bromwasser färbt die wässerige Lösung in der Kälte schön grün. *Benzidindisulfos. Baryum* krystallisirt mit 5 und mit 2 Mol. Wasser. Ersteres Salz scheidet sich bei langsamem Krystallisiren aus Wasser in glänzend weifsen, vier- bis sechsseitigen Blättchen aus, welche nach dem Entwässern beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser in kurze dicke Nadeln des zweifach gewässerten Salzes übergehen. Das *Silbersalz* stellt ein weifses krystallinisches Pulver dar. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Benzidindisulfosäure* wurde *Tetrazodiphenyldisulfosäure* in gelblich weifsen, in Wasser fast unlöslichen, mikroskopisch kleinen Prismen erhalten. Mit den Sulfosäuren der Naphtole verbindet sich dieselbe zu violett- bis braunrothen Azofarbstoffen.

H. Limpricht (1) beschreibt eine Reihe von Salzen und Derivaten zweier bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Azobenzol entstehenden *Azobenzoldisulfosäuren*, welche in Gemeinschaft mit Moser untersucht wurden. Behufs Darstellung und Isolirung beider Säuren wird 1 Thl. Azobenzol nach und nach in 5 bis 8 Thle. rauchende, auf 130° erhitzte Schwefelsäure eingetragen, die Mischung 2 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt und darauf in Wasser gegossen. Die mit Kalkhydrat neutralisirte und colirte Lösung scheidet beim Eindampfen ein Gemenge der Kalksalze beider Säuren ab, welche mittelst kohlens. Kali in Kalisalze übergeführt werden. Letztere lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren trennen. Die Säure des schwer löslichen Kalisalzes nennt Limpricht α-, die des leicht löslichen Kalisalzes β-Azobenzoldisulfosäure. *α-Azobenzoldisulfosäure*, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 . H_2O$, bildet zerfliefsliche rothe Nadeln. Das *Kaliumsalz* (+ 2,5 H_2O), *Calciumsalz*, *Bleisalz* (+ H_2O oder wasserfrei) und *Silbersalz* besitzen eine rothe

(1) Ber. 1881, 1356.

Farbe, sind in Wasser schwer löslich und leicht krystallisirbar. Das *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser fast unlöslich; das *Kupfersalz* (+ $6H_2O$) bildet braune, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Blättchen. Das *Chlorid*, $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$, krystallisirt aus Aether oder Benzol in braunrothen, bei 220 bis 222° schmelzenden Nadeln. — Durch anhaltendes Erhitzen mit Ammoniak wird aus diesem das *Amid* $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$ erhalten, welches gelbrothe, in kaltem Wasser schwer, in kochendem Alkohol leicht lösliche Blättchen darstellt, die bei 300° noch nicht schmelzen. *α-Hydrazobenzoldisulfosäure,* $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, $2H_2O$ (?), scheidet sich aus der mit Zinnchlorür versetzten heifsen concentrirten Lösung des α-azobenzoldisulfos. Kali's beim Erkalten in wasserhellen, glänzenden Tafeln ab, welche in Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich sind, an der Luft verwittern und über 200° verkohlen. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Wasser suspendirte Säure entsteht eine nicht näher untersuchte, beim Erhitzen verpuffende Verbindung. Das *Kaliumsalz* (+ $3H_2O$) und *Baryumsalz* (+ H_2O) der α-Hydrazobenzoldisulfosäure bilden farblose glänzende verwitternde, das *Bleisalz* gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Silbersalz* stellt einen weifsen krystallinischen Niederschlag dar, welcher sich in Berührung mit heifsem Wasser zersetzt. — *β-Azobenzoldisulfosäure* wird durch Zersetzen ihres Silbersalzes mit Salzsäure oder aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Wasser als unkrystallisirbarer Syrup gewonnen. Das *Kaliumsalz* (+ $2{,}5H_2O$), *Baryumsalz* und *Calciumsalz* sind in Wasser sehr leicht löslich; ersteres ist damit fast in jedem Verhältnifs mischbar und daher nur aus Weingeist krystallisirt zu erhalten. In kaltem Wasser schwerer, leicht in heifsem löslich sind das *Bleisalz* und *Silbersalz* (+ H_2O ?). Aus concentrirter Lösung des Kaliumsalzes werden dieselben durch Blei- resp. Silbersalze in Form gelber krystallinischer Niederschläge gefällt. Das *Chlorid* $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$ krystallisirt aus Benzol in harten Krystallen, aus Aether und Schwefelkohlenstoff in feinen rothen Nadeln, welche bei 123 bis 125° schmelzen. Das *Amid* $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$, in Wasser schwer löslich, krystallisirt aus Weingeist

in feinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 258°. — Eine der α-Hydrazobenzoldisulfosäure entsprechende β-Säure durch Einwirkung von Zinnchlorür auf β-azobenzoldisulfos. Kali zu erhalten, gelang nicht.

C. Laar (1) studirte Seine (2) Azobenzoldisulfosäure, welche Er jetzt *Azophenyldi-p-sulfosäure* nennt, genauer, wonach sie sich identisch mit der α-Azobenzoldisulfosäure von Limpricht (oben) erwies. Im Gegensatz zu den Angaben des Letzteren fand Er jedoch, daſs bei der Reduction des α-azobenzoldisulfos. Kalis mit Zinnchlorür nicht die oben beschriebene Hydrazobenzoldisulfosäure, sondern *Sulfanilsäure* (3) sich bilde. Diese lieferte durch Behandlung mit Brom *Tribromanilin* (4). — Die gleiche Azophenyldi-p-sulfosäure entsteht auch durch Sulfurirung des Azobenzols neben Azobenzolsulfosäure (5), in deren Mutterlauge sie sich findet. Jene (die Monosulfosäure) geht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (bei 180°) ebenfalls in die Disulfosäure über. Steigert man die Temperatur bei der Behandlung des Azobenzols mit Schwefelsäure auf 200°, so entsteht Sulfanilsäure, welche übrigens aus rauchender Salzsäure *wasserfrei* (6) krystallisirt in anscheinend tetragonalen Pyramiden.

H. Limpricht (7) theilt ferner mit, daſs nach Versuchen von Wilsing die oben (S. 872) erwähnte *Hydrazobenzoldisulfosäure* beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure eine *Hydrazobenzoltetrasulfosäure* $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_4$ liefert. Man erhitzt die Disulfosäure mindestens 10 Minuten stark mit rauchender Schwefelsäure, gieſst die Lösung nach dem Erkalten in Wasser, sättigt mit Kalk und dampft das Filtrat ein. Beim Erkalten scheidet sich das Calciumsalz der neuen Säure in gelben Krystallen aus. Mit Ausnahme des Bleisalzes sind alle Salze der Tetrasulfosäure in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich. Das *Baryumsalz* $C_{12}H_8N_2S_4O_{12}Ba_2$, 14 H_2O bildet groſse farblose oder schwach

(1) Ber. 1882, 1928. — (2) JB. f. 1879, 746. — (3) Daselbst, 745. — (4) JB. f. 1875, 342. — (5) JB. f. 1870, 749. — (6) Vgl. JB. f. 1879, 745. — (7) Ber. 1881, 1543.

gelbliche Säulen, die bei 190° ihr Krystallwasser verlieren. Das *Kaliumsalz* und *Natriumsalz* bleiben beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung als gelbliche krystallinische Masse zurück; Weingeist fällt beide aus wässeriger Lösung in Gestalt kleiner Nadeln. — Silberlösung wird von der Lösung eines neutralen Salzes der Säure sogleich reducirt. Die *Hydrazobenzoltetrasulfosäure* selbst wurde durch Zerlegen des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure oder des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff als brauner Syrup erhalten, in welchem sich über Schwefelsäure bisweilen mikroskopische Krystalle bildeten.

Nach Shadwell (1) krystallisirt *phenol-p-sulfos. Natrium* $C_6H_5OSO_3Na.2H_2O$ monosymmetrisch. a : b : c = 0,7546 : 1 : 0,7943; β = 85°20′. Es zeigt farblose Prismen mit der vorherrschenden Fläche (230)∞P$^3/_2$ und stets Zwillinge nach (100)∞P∞. Beobachtete Winkel : ($\bar{1}$11) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 74°40′, (111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = 82°34′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 59°15′. Die optische Axenebene ist gleich der Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet mit der Axe c 9° im stumpfen Winkel β. Eine zu derselben senkrecht stehende Platte gab für Na-Licht : 2E = 125°47′, 2H = 75°25′.

H. Fischer (2) hat sich mit der Darstellung *resorcindisulfos. Salze* (3) befafst. Nach Ihm stellt man die Säure zweckmäfsig aus 1 Thl. Resorcin und 4 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure, Eintragen bei gewöhnlicher Temperatur und Hinstellen zur freiwilligen Erwärmung dar. Den erhaltenen Krystallbrei läfst man auf Thonplatten sich absaugen und verwandelt die rohe Säure ins *Baryumsalz.* Dieses krystallisirt nach Ihm mit 3$^1/_2$ Mol. Wasser. Nach Ditscheiner ist es monosymmetrisch. a : b = 1,0777 : 1; XZ = 105°44′. Flächen (110), (001); Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 92°6′, (110) : ($\bar{1}$10) = 87°54′, (110) : (001) = 79°9′, ($\bar{1}$10) : (001) = 100°51′. Die Flächen (110) sind stets stark gekrümmt. Das *Kaliumsalz* existirt in zwei Modificationen, von denen die eine mit 4, die andere

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 304. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 83, 1060. — (3) JB. f. 1876, 660 f.; f. 1879, 750.

mit 1 Mol. Wasser krystallisirt; man erhält sie aus dem Baryumsalz mittelst Kaliumsulfat, und zwar fällt aus der heifs gesättigten Lösung die letztere, bei gewöhnlicher Temperatur die erstere Modification aus. Die mit einem Mol. ist wie das Baryumsalz monosymmetrisch : a : b : c = 1,6648 : 1 : 1,2790. XZ = 50°21′. Beobachtete Flächen : (100), (001), (110), (101), (112); Winkel : (100) : (110) = 51°24′, (100) : (001) = 129°39′, (101) : (001) = 50°14′, (101) : (Ī10) = 96°42′, (101) : (112) = 41°20′, (001) : (112) = 37°25′. *Resorcindisulfos. Natrium* (+ H_2O) ist ebenfalls monosymmetrisch; es bildet Zwillinge. a : b : c = 1,8080 : 1 : 1,2742; XZ = 82°50′; Flächen (111), (001), (101), (100), letztere stark gekrümmt. Winkel : (111) : (1Ī1) = 102°2′, (111) : (ĪĪĪ) = 72°10′, (111) : (001) = 14°20′. Das *Kupfersalz* (+ 10 H_2O) ist asymmetrisch. a : b : c = 1 : 1,0487 : 0,6288, YZ = 71°9′, XZ = 87°1′, XG = 79°8′. Flächen (100), (010), (001), (101), (Ī01), (110), (011). Winkel : (100) : (110) = 55°46′, (110) : (010) = 55°15′, (010) : (011) = 73°13, (010) : (001) = 109°2′, (100) : (001) = 85°54′. Das *Bleisalz* (+ 4 H_2O) läfst sich aus dem Kaliumsalz mittelst Bleizucker in farblosen Schuppen abscheiden. Es ist in Wasser nicht, jedoch in Essigsäure löslich. — Durch Schmelzen von 1 Thl. resorcindisulfos. Kalium mit 4 Thln. Aetzkali erhält man *resorcinmonosulfos. Salz.* Man erhitzt so lange, bis eine starke Wasserstoffentbindung eingetreten und entfernt aus dem Rohproduct nach dem Sättigen mit Essigsäure durch Baryt die unangegriffene Disulfosäure, durch welches die Monosulfosäure nicht gefällt wird. Durch Einleiten von Kohlensäure und Versetzen des Filtrats mit Bleiessig scheidet sich auch basisches monosulfos. Blei aus, das in üblicher Weise mittelst Schwefelwasserstoff und Kaliumcarbonat ins *Kaliumsalz* $C_6H_3(OH)_2SO_3K$. 2 H_2O überzuführen ist, welches letztere mit Alkohol der mit Quarz eingetrockneten Rohmasse entzogen und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Dasselbe besitzt eine gelbliche Farbe, verwittert etwas an der Luft und ist monosymmetrisch. a : b : c = 2,3718 : 1 : 2,1979; XZ = 78°40′. Beobachtete Flächen :

(001), (100), ($\bar{1}$22), ($\bar{1}$01); Winkel ($\bar{1}$00) : (001) = 78°40′, (100) : (120) = 77°44′, ($\bar{1}$20) : (001) = 87°35′, (001) : ($\bar{1}$22) = 63°21′. — Läfst man die Einwirkung von Kali auf Resorcindisulfosäure bei höherer Temperatur und längerer Dauer des Versuchs vor sich gehen, so erhält man *Phloroglucin* (1). — Verreibt man resorcindisulfos. Kalium mit Jod (2 Mol.), giefst auf das Gemenge 200 bis 300 ccm mit einem gleichen Vol. Wasser verdünnten Alkohol und digerirt in einem verschlossenen Gefäfs auf dem Wasserbade, so erhält man *monojodresorcindisulfos. Kalium*, $C_6HJ(OH)_2(SO_3K)_2$. Dieses wird von beigemengtem Jod mittelst Alkohol-Aether getrennt und aus Wasser umkrystallisirt. Analog kann man *monojodresorcinmonosulfos. Kalium*, $C_6H_2J(OH)_2SO_3K . 3H_2O$ bereiten. — Werden 63 g resorcindisulfos. Kalium in 500 ccm Wasser von 50° gelöst, zur Lösung 40 ccm einer Auflösung von Kaliumnitrit hinzugefügt, wovon 1 ccm 0,029 g Salpetrigsäureanhydrid entspricht, mit 10 ccm Eisessig tropfenweise versetzt, eine Stunde hindurch bei 50° hingestellt und endlich in eiskaltes Wasser gestellt, so krystallisirt ein stickstoffhaltiges Kaliumsalz einer Sulfosäure aus, mit welcher für die Constitution entscheidende Versuche bis dahin nicht angestellt wurden.

J. H. Stebbins (2) erhielt *Azobenzol-α-thymolsulfosäure*, $C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}(\alpha)C_6H(CH_3)(C_3H_7)OHSO_3H$, durch allmähliches Hinzufügen von Diazobenzolchlorid (aus 9,3 g Anilin) zu einer alkalischen Lösung von 23,6 g *α-Thymolsulfosäure* (3). Das Diazobenzolchlorid wurde mittelst Natriumnitrit (7 g in 50 ccm Wasser auf 9,3 g in 22 g concentrirter Salzsäure gelöstes Anilin) bereitet. Der Azokörper fällt sogleich als *Natriumsalz* in haarfeinen gelben Krystallen aus, welches letztere zur Reinigung mit heifsem Wasser aufgenommen, von einem Theer abfiltrirt wurde. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_5N_2C_{10}H_{11}(OH)SO_3)_2Ba$, entsteht aus dem Natriumsalz mittelst Chlorbaryum; es ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem

(1) Tedeschi, JB. f. 1879, 750. — (2) Ber. 1882, 2793. — (3) Am. Chem. Soc. J.; der Redaction nicht zugegangen (*F.*).

hwer, leicht in 90 procentigem Alkohol löslich. Die freie ure fällt aus dem Natriumsalz durch Salzsäure als rother ederschlag, der aus heifsem Wasser in kleinen gelben sechsitigen Prismen erscheint, die bei 215,75° unter völliger Zertzung schmelzen. — Behandelt man in analoger Weise p-Toidin (10,8 g) nach der Ueberführung in das Diazochlorid mit thymolsulfos. Natrium, so scheidet sich *p-azotoluol-α-thymollfos. Natrium*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}$=N-(α)$C_{10}H_{11}(OH)SO_3Na$ (?) ıs, ein voluminöser gelber Niederschlag. — *Azoxylol-α-thymollfosäure* erhält man ganz analog mittelst Diazoxylolchlorid; e wurde durch das Natrium- ins *Baryumsalz* [$C_6H_3(CH_3)_2N_2$:)$C_{10}H_{11}(OH)SO_3]_2Ba$ verwandelt, haarfeine gelbe Nadeln oder trongelbe, in Alkohol lösliche Blättchen. Die freie Säure rystallisirt in feinen gelben Nadeln.

A. Claus und O. Zimmermann (1) befafsten sich mit ər Untersuchung der Einwirkungsproducte von Phosphorpentalorid auf *β-Naphtolsulfosäure*. — *β-Naphtolsulfosäureäthernaphtolsulfos. Kalium*, $C_{10}H_6(OH)SO_2$-O-$C_{10}H_6SO_2OK$, erhält an in verhältnifsmäfsig gröfserer Ausbeute, wenn man auf Mol. des sulfos. Kalisalzes 2 Mol. Phosphorchlorid verwendet. [an erhitzt 2 Stunden hindurch auf 100°, zieht die Reactionsasse mit Aether und Wasser aus, kocht die ätherische Lösung it letzterem bis zur klaren Flüssigkeit, aus welcher der Aether ıtwichen ist, neutralisirt heifs mit Kaliumcarbonat und läfst ıskrystallisiren. Das erhaltene Salz wird aus Alkohol umkryallisirt, wonach es farblose Blättchen bildet — Erhitzt man ei der vorigen Reaction auf 150°, kocht das Product nach dem Vaschen mit Wasser mit diesem und neutralisirt mit Kaliumırbonat, so erhält man *tetraanhydronaphtolsulfos. Kalium*, $SO_3C_{10}H_6$-SO_3-$C_{10}H_6$-O-$C_{10}H_6$-SO_3-$C_{10}H_6SO_3K$, welches aus lkohol in kleinen kugeligen Massen ausfällt. — Verfährt man ıit dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid und -naphtolsulfos. Kali (bei 100°) derart, dafs man es nur mit altem Wasser auszieht und danach mit Wasser kocht, sowie

(1) Ber. 1882, 1477.

neutralisirt, so scheidet sich zwar auch anfangs das besprochene erstere Salz aus, hinterdrein aber ein Gemenge von β-naphtolsulfos. Kalium mit *β-naphtolätherdisulfos. Kalium*, $KSO_3C_{10}H_6$-O-$C_{10}H_6SO_3K$. Dieses läfst sich aus dem Gemisch durch Alkohol gewinnen, in welchem es leicht löslich ist. Aus Wasser krystallisirt es in undeutlichen Formen. — *Aetherpyrophosphorsäure-dinaphtolsulfos. Baryum*, (P_2O_6Ba)=$(-OC_{10}H_6SO_3-)_2Ba$. Das entsprechende Kalisalz verbleibt in der Mutterlauge, wenn man das Reactionsproduct von gleichen Mol. sulfos. Salz und Phosphorpentachlorid (bei 100°) nach dem Auswaschen mit kaltem, Auflösen in kochendem Wasser mit Kalicarbonat neutralisirt und die Masse verdampft. Die zuerst sich abscheidenden Salze sind das S. 877 besprochene erstere und β-naphtolsulfos. Kalium. Das neue Baryumsalz erhält man durch Zersetzen der Mutterlauge mit Schwefelsäure und Neutralisiren der vom schwefels. Kali abfiltrirten Lösung mit Baryumcarbonat. Aus der wässerigen Lösung läfst es sich durch Zusatz von Alkohol fällen; durch Alkali zerfällt es in phosphors. und β-naphtolsulfos. Salz. — *Sulfonaphtolätherphosphors. Baryum*, $OP(O_2Ba)$-$OC_{10}H_6SO_3Ba$, entsteht dem vorhergehenden Salz analog aus dem Einwirkungsproduct von 1 Mol. naphtolsulfos. Kalium und 2 Mol. Phosphorpentachlorid; da es schwerlöslich ist, kann man es einfach auskrystallisiren lassen. Mit Alkali zerlegt es sich gleichfalls in phosphors. und β-naphtolsulfos. Salz. — *Monochlornaphtolätherphosphorsäure*, $OP(OH)_2$·$OC_{10}H_6Cl$, findet sich in geringer Menge in der Reactionsmasse von 2 Mol. Phosphorpentachlorid und 1 Mol. naphtolsulfos. Salz (bei 150°) und fällt nach dem Auskrystallisiren der beschriebenen Verbindungen aus der heifsen Mutterlauge durch Salzsäure. Sie zeigt kleine glänzende, bei 205° schmelzende Blättchen, die aus heifsem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden können und durch anhaltendes Kochen mit Alkali in Phosphorsäure und Chlornaphtol zerfallen. — Erhitzt man 1 Mol. β-naphtolsulfos. Salz mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid 5 Stunden hindurch im Oelbad auf 165° und destillirt das Product mit Wasser, so scheidet sich im De-

stillat *ε-Dichlornaphtalin* (1) aus, dessen Siedepunkt bei 285° gefunden wurde. Aus der rückständigen Masse krystallisirt *Monochlornaphtol* $C_{10}H_6ClOH$ aus, während sich zu gleicher Zeit ein phosphorhaltiges Oel absondert, welches von ersterem noch weitere Mengen durch Kochen mit Kali und späteres Versetzen mit Salzsäure giebt. Dieses Chlornaphtol krystallisirt aus Wasser in feinen weifsen Nädelchen, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in feinen Prismen sublimiren und bei 115° schmelzen.

R. Meldola (2) berichtete über *Nitroso-β-naphtolsulfosäure.* Zur Darstellung der dazu dienenden *β-Naphtolsulfosäure* (3) bediente Er sich des reinen krystallisirten *β-Naphtols,* das Er mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzte; die Sulfosäure reinigte Er durch das Calciumsalz und verwandelte dieses ins *Ammoniumsalz.* Letzteres, $C_{10}H_7(OH)SO_3NH_4$, krystallisirt in langen Tafeln, von welchen sich 3 Thle. bei 24° in 100 Thln. Wasser lösen. Zur Ueberführung desselben in *nitroso-β-naphtolsulfos. Baryum,* $[C_{10}H_5(OH)(NO)SO_3]_2Ba . H_2O$, welches das Ausgangsmaterial zur Darstellung der freien Nitrosoverbindung bildete, wird es mit 16 bis 18 Thln. Wasser übergossen und mit einer titrirten Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) versetzt. Sodann wird unter Kühlung verdünnte Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben, die tief orange gefärbte Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch zunächst ein *Baryumsalz* der Formel $C_{10}H_5(NO)[-O-, -SO_3-]Ba . 2H_2O$ als grünglänzende Masse ausfällt. Dieses mufs anfangs mit kaltem und danach heifsem Wasser so lange gewaschen werden, bis das ablaufende Filtrat keine carmesinrothe Farbe mehr mit Salzsäure giebt. Danach schüttelt man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche seine Farbe in Orange verwandelt und krystallisirt es noch mehrfach aus kochendem Wasser um. Das so erhaltene orangefarbene Salz zeigt

(1) JB. f. 1876, 405. — (2) Chem. Soc. J. 39, 40. — (3) JB. f. 1869, 489; daselbst, 490.

die oben gegebene Zusammensetzung; es krystallisirt in büschelförmig vereinigten abgeplatteten langen Nadeln, welche Goldglanz zeigen und sich in 50 Thln. Wasser von 30° lösen. Durch Ammoniak werden sie in das grüne Salz zurückverwandelt. Die aus den Baryumsalzen mittelst Schwefelsäure bereitete freie *Nitroso-β-naphtolsulfosäure* erscheint in orangefarbenen mikroskopischen, in Wasser aufserordentlich leicht löslichen Krystallen, welche sich bereits bei mäfsiger Temperaturerhöhung zersetzen, so dafs der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. Folgende Salze wurden noch davon dargestellt: *Silber-Ammoniumsalz*, $C_{10}H_5(NO)ONH_4SO_3Ag . C_{10}H_5(NO)ONH_4SO_3NH_4$, dunkel olivengrüne mikroskopische Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. *Magnesiumsalz*, $C_{10}H_5(NO)$=[-O-, $-SO_3$-]=Mg . $3H_2O$ (aus dem orangefarbenen Baryumsalz mittelst Magnesiumsulfat gewonnen), dunkel orangefarbene, schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. *Zinksalz*, $C_{10}H_5(NO)$=[-O-, $-SO_3$-]=Zn . $3H_2O$ (analog dem Magnesiumsalz dargestellt), grofse dunkelgrüne, bei durchfallendem Licht orangefarbene Schuppen, die in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leichter löslich sind. *Bleisalz*, $C_{10}H_5(NO)$=[-O-, SO_3-]=Pb . H_2O (aus dem Ammoniumsalz mittelst Bleiacetat erhalten), ockerfarbene, in Wasser unlösliche Nadeln. Ein Kupfersalz wurde bis jetzt nicht rein erhalten. — Mit Phenolen und Aminen giebt die freie Nitrosonaphtolsulfosäure Farbstoffe; durch Zinn und Salzsäure geht sie in *Monoamido-β-naphtolsulfosäure*, $(NH_2)C_{10}H_5(OH)SO_3H$, über, lange weifse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen.

P. Lauterbach (1) untersuchte das *Kaliumsalz* einer *Dinitronaphtolsulfosäure*, $C_{10}H_4(NO_2)_2OKSO_3K$, welches als *Naphtolgelb* S. im Handel vorkommt und von Caro zuerst bereitet wurde. Dieser stellte es auf die Weise dar, dafs zunächst *α-Naphtol* durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in eine *Trisulfosäure* verwandelt wurde, deren *Kaliumsalz*, $C_{10}H_4(SO_3K)_3$, OK, bei 50° durch verdünnte Salpetersäure in das

(1) Ber. 1882, 2028.

Dinitroproduct übergeht. Dieses bildet citronengelbe krystallinische, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter lösliche Krusten, welche beim Erhitzen tief roth werden und sodann schwach verpuffen. Aus der freien Dinitronaphtolsulfosäure scheidet sich dieses Kaliumsalz mittelst Kaliumsulfat aus und wird dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure in ein hellgelb gefärbtes saures Salz verwandelt. — *Mononitroamidonaphtolsulfosäure,* $C_{10}H_4(NO_2)(NH_2)(OH)SO_3H$, entsteht mittelst Zinnchlorür aus dem Naphtolgelb derart, dafs man 10 g des letzteren in einem l mit Salzsäure angesäuerten Wassers löst, 50 ccm concentrirter Salzsäure hinzugiebt, zum Kochen erhitzt und sodann mit 200 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Sn im Liter) versetzt. Die nach einiger Zeit sich abscheidenden goldgelben Blättchen werden aus Wasser umkrystallisirt, in welchem sie ziemlich schwierig sich lösen. — *Diamidonaphtolsulfosäure* erhält man durch Reduction des Naphtolgelbs mit Zinn und Salzsäure zwar nicht im freien Zustande, jedoch als *Zinndoppelsalz,* $[C_{10}H_4(NH_2)_2(OH)SO_3]_2Sn . 2 HCl . 4 SnCl_2$, welches sich aus der Reactionsmasse in Blättchen abscheidet. Diese sind im trockenen Zustande beständig, im feuchten an der Luft zersetzlich unter Oxydation. Entfernt man daraus das Zinn durch Schwefelwasserstoff und oxydirt das Filtrat (welches beim Eindampfen sich zersetzt), durch Eisenchlorid, so scheidet sich *Diimidonaphtolsulfosäure,* $C_{10}H_4SO_3H(NH_2)$=[-NH-O-], in kupferrothen mikroskopischen Nadeln aus, die sich mittelst heifsen Wassers (unter Verlust) umkrystallisiren lassen. In Alkalien löst sich die Säure mit gelber Farbe. — Löst man freie Dinitronaphtolsäure in Wasser (1½ Liter? auf wieviel Säure? *F.*), fügt Zinkstaub und dann nach kurzem Stehen Ammoniak hinzu, so scheiden sich aus der entstehenden blutrothen Lösung nach dem Filtriren gelblichweifse glänzende Nädelchen der Formel $C_{20}H_{18}N_8S_2O_{12}$ aus, welche sich durch Kochen mit Wasser zersetzen. — Kocht man Dinitronaphtolsufosäure mit Ammoniak, so entsteht ein blauer Körper.

J. Zehenter (1) führte die α-Dioxybenzoësäure (2) in *Sulfo-α-Dioxybenzoësäure* über durch Erwärmen mit 4 bis 5 Thln. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung. Aether nimmt aus dem Product eine kleine Menge einer schwefelhaltigen, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 180° krystallisirenden Substanz auf. Die aus dem Rückstande isolirte Sulfosäure krystallisirt aus Wasser in hygroskopischen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln von der Formel $C_7H_6SO_7 + 2H_2O$ und zersetzt sich schon bei 100°. Ihr wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung, mit Chlorkalklösung eine hellrothe, nach längerem Stehen dunkelgelbe Färbung, mit neutralem und basischem Bleiacetat weifse Niederschläge. *Neutrales Baryumsalz*, $C_7H_4SO_7Ba + 2H_2O$, durch Sättigen der heifsen Lösung mit kohlens. Baryt dargestellt, bildet büschelförmig gruppirte Prismen, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Es verwittert an der Luft und wird bei 180° wasserfrei. Das *saure Baryumsalz* $(C_7H_5SO_7)_2Ba + 3H_2O$ scheidet sich aus der Lösung als weifses mikrokrystallinisches Pulver aus. Es läfst sich nicht ohne Zersetzung entwässern. *Kaliumsalz*, $C_7H_4SO_7K_2 + 3^1/_2 H_2O$; schöne farblose Prismen, welche ihr Krystallwasser bei 100° abgeben. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. *Bleisalz*, $C_7H_4SO_7Pb + 2H_2O$, aus der heifsen Lösung der Säure durch Bleicarbonat dargestellt, krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen, welche bei 150° wasserfrei werden. Aus der mit Kupfercarbonat anhaltend digerirten Lösung der Säure scheidet sich ein *basisches Kupfersalz* $(C_7H_3SO_7)_2Cu_3 + 15H_2O$ in grünen Krystallkrusten aus, welche bei 100° 10 Mol. Wasser abgeben. Das analog dargestellte *Silbersalz* bildet glänzende, leicht lösliche Nadeln von der Formel $C_7H_4SO_7Ag_2 + 2H_2O$ (bei 100° wasserfrei). Schmelzendes Kalihydrat wirkt erst bei 320° auf die Säure ein, ein bestimmtes Product wurde nicht erhalten.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 341; Monatsh. f. Chem. 1881, 468. — (2) Vgl. Zehenter, diesen JB. S. 778.

C. Senhofer und F. Sarley (1) stellten aus Oxysalicylsäure eine *Sulfooxysalicylsäure* dar. Das zur Trennung von er Schwefelsäure verwendete neutrale Barytsalz löst sich in ochendem Wasser sehr schwer und kann daher nicht durch Jmkrystallisiren gereinigt werden. Durch Lösen in warmer sehr erdünnter Salzsäure wird es in *saures Baryumsalz* $(C_7H_5SO_7)_2$ Ba + $8^1/_2 H_2O$ verwandelt, welches beim Erkalten in feinen, arten, häufig gekrümmten Nadeln auskrystallisirt. Auch dieses Salz ist schwierig umzukrystallisiren, da es durch heifses Wasser um Theil in neutrales Salz und freie Säure zerlegt wird. Es erliert bei 130° $7^1/_2$ H_2O. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt. Das *neutrale Baryumsalz* $C_7H_4SO_7Ba$ + $2H_2O$ bildet mikroskopische vierseitige Krystallblättchen, welche bei 130° $1^1/_2 H_2O$ verlieren. Das *Bleisalz* $C_7H_4SO_7Pb$ + $2H_2O$ bildet ein undeutlich krystallinisches Pulver (mikroskopische kurze Säulen); es verliert bei 130° 1 Mol. Wasser. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$ scheidet sich in kleinen vierseitigen Prismen aus, ist luftbeständig und in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich. — Die freie Sulfosäure erleidet selbst bei Concentration im Vacuum theilweise Zersetzung.

Im Anschlufs an die Untersuchungen über die Oxydation von Sulfamin-p-toluylsäure (2) haben R. D. Coale und Ira Remsen (3) auch die *Sulfamin-m-toluylsäure* der Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat unterworfen. Letztere wurde zu dem Zwecke durch vorsichtige Oxydation von α-Xylensulfamid in der folgenden Weise gewonnen. 22 g desselben wurden zu einem erkalteten Gemisch von 141 g Kaliumpyrochromat, 213 g concentrirter Schwefelsäure und dem Dreifachen ihres Gewichts Wasser gegeben, gelinde erwärmt und endlich eine Stunde lang damit gelinde gekocht. Die aus der Sulfamin-m-toluylsäure gewonnene *Sulfoïsophtalsäure* bildet ein bereits beschriebenes (4) *saures Kaliumsalz*, welches nach der

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 321; Monatsh. f. Chem. 1881, 448; dieser JB. S. 777. — (2) JB. f. 1879, 760 f. — (3) Am. Chem. J. **3**, 204. — (4) JB. f. 1880, 925.

neueren Mittheilung sich zu 1,59 Thln. in 100 Thln. Wasser von 26° löst. Das aus diesem mittelst Kaliumcarbonat erhaltene *neutrale sulfoïsophtals. Kalium* $SO_3K\text{-}C_6H_3(COOK)_2$ ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Krystallform nicht darzustellen. Ein secundäres Kaliumsalz liefs sich in reinem Zustande nicht bereiten. Das *secundäre Baryumsalz* $C_6H_3(COOH, \text{-}SO_3\text{-}Ba\text{-}CO_2\text{-}) . xH_2O$ erwähnten schon Remsen und Iles (1). Coale und Remsen fanden, dafs es sowohl mit 1, als 2, als auch wie es scheint 4 Mol. Wasser krystallisiren kann. Das *neutrale Baryumsalz* $[C_6H_3(COO)_2SO_3]_2Ba_3 . 3H_2O$ wird durch Kochen des vorhergehenden mit Baryumcarbonat bereitet. Die freie *Sulfoisophtalsäure* schmilzt nicht wie früher angegeben bei 285°, sondern bei 243 bis 244°; sie ist identisch mit der direct aus m-Xylolsulfosäure durch Oxydation (anfänglich mit Kaliumdichromat, später mit Kaliumpermanganat) dargestellten Säure. — Die bereits abgehandelte *Anhydrosulfaminisophtalsäure* (2) zeigt nach vorliegender Mittheilung den Schmelzpunkt 282,5°; ihr *Kaliumsalz* $C_6H_3(\text{-}SO_2\text{-}CONH\text{-}, COOK) . 2H_2O$ krystallisirt in durchscheinenden rectangulären Prismen; das *Calciumsalz* $[C_6H_3(\text{-}SO_2\text{-}CONH\text{-},COO)]_2Ca . xH_2O$ wird auf die Weise bereitet, dafs man eine Lösung der Säure in 2 Theile theilt, die eine Hälfte mit Calciumcarbonat neutralisirt und nach Hinzufügung der anderen krystallisiren läfst. Es bildet eine amorphe oder federartige Masse, welche lufttrocken 4 Mol. Krystallwasser einschliefst. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3(\text{-}SO_2\text{-}CONH\text{-}, COO)]_2Ba . 4H_2O$ kann man aus dem Kaliumsalz durch Kochen mit Chlorcalcium gewinnen; es zeigt durchscheinende monokline Tafeln. — Auch ein paar neue Salze der früher schon beschriebenen *Sulfaminisophtalsäure* (3) wurden von Coale und Remsen bereitet und zwar aus den betreffenden der Anhydrosulfaminisophtalsäure durch völliges Neutralisiren. Das so erhaltene *sulfaminisophtals. Kalium* $C_6H_3, SO_2NH_2(COOK)_2 . 4H_2O$ bildet lange, sehr leicht lösliche Nadeln; das *sulfaminisophtals. Cal-*

(1) In der JB. f. 1878, 851 angeführten Abhandlung. — (2) JB. f. 1879, 761. — (3) JB. f. 1879, 761; f. 1878, 853.

cium C_6H_3, $SO_2NH_2(COO)_2Ca$. 6 H_2O grofse, anscheinend monokline Nadeln, die durch Hinstellen an die Luft 3 Mol. Wasser verlieren; das *sulfaminisophtals. Baryum* C_6H_3, $SO_2NH_2(COO)_2$ Ba . 4 H_2O dicke monokline Tafeln, welche an der Luft unter Wasserverlust opak werden. — Im Anschlufs hieran bemerken Sie, dafs bei der Oxydation eines Gemenges von α- und *β-Xylolsulfosäureamid* letzteres zerstört werde, während das α-Derivat Sulfamin-m-toluylsäure bildet.

R. Meyer und H. Boner (1) haben die von Ersterem und Bauer (2) durch Oxydation von *Cymolsulfosäure* in alkalischer Lösung mittelst übermangans. Kali erhaltene *Oxypropylsulfobenzoësäure* $(HO)C_3H_6(C_6H_3)=(SO_3H, COOH)$ näher untersucht. Zu dem Ende wurde ein Vergleich mit dem Oxydationsproduct derjenigen *Isocymolsulfosäure* (3), welche bei der Behandlung des Isocymols mit Schwefelsäure in überwiegender Menge entsteht, vorgenommen, welcher lehrte, dafs diese bei der Behandlung (als Kaliumsalz) mit Kaliumpermanganat gleichfalls in die obige Oxypropylsulfobenzoësäure überging. Meyer und Boner nehmen daher an, dafs bei der Oxydation der normalen Cymolsulfosäure eine Umlagerung statt habe derart, dafs die in Rede stehende Verbindung als *Oxyisopropylsulfobenzoësäure* zu betrachten sei.

Ira Remsen und W. Burney (4) theilen Weiteres über die *Sulfoterephtalsäure* (5) mit. Das früher erwähnte einfachsaure *Baryumsalz* besitzt die Formel $C_6H_3(COOH)=[-CO_2-, -SO_3-]Ba . H_2O$. Dieses wird durch Baryumhydroxyd (nicht durch Baryumcarbonat) derart in das *neutrale* Salz $[C_6H_3(CO_2)_2 SO_3]_2Ba_3 . 8 H_2O$ verwandelt, dafs man es in einem alsbald zu verschliefsenden Gefäfs mit einer klaren Lösung desselben versetzt und die nach der anfänglichen Auflösung entstehende Fällung mittelst einer auf den Boden der Flasche reichenden Glasröhre, durch welche Wasser hinzugelassen wird, auswäscht. Dieses Salz ist in Wasser überaus schwer löslich. Das *zweifach-*

(1) Ber. 1881, 1135. — (2) JB. f. 1880, 383. — (3) JB. f. 1879, 370. — (4) Am. Chem. J. 3, 405. — (5) JB. f. 1879, 760 f.

saure Baryumsalz $[C_6H_3(COOH)_2SO_3]_2Ba.5H_2O$ wird aus dem einfach-sauren durch Hinzufügung von mäfsig concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhalten; es krystallisirt gut und ist leicht löslich. Ein neutrales Kaliumsalz wurde nicht rein gewonnen, ein secundäres scheint nicht bereitet werden zu können. — *Sulfinidoterephtalsäureamid* $C_6H_3(-CONH_2, -COSO_2NH-)$ läfst sich durch Behandeln des sauren sulfoterephtals. Kaliums mit Phosphorpentachlorid und danach Ammoniak darstellen. In heifsem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt es daraus in langen zarten Nadeln. — Auch durch Oxydation von *Cymolsulfosäure* (1) kann man die Sulfoterephtalsäure erhalten; jene geht anfänglich durch das Chromsäuregemisch auf dem Wasserbade in *Sulfotoluylsäure* (2) über, von welcher ein *saures Kaliumsalz* $C_6H_3(CH_3, COOH, SO_3K).H_2O$ bereitet wurde, und sodann durch Kaliumpermanganat (30 g auf 400 ccm Wasser für das neutralisirte saure Kaliumsalz) gleichfalls auf dem Wasserbade in die Sulfoterephtalsäure.

Nach Ira Remsen und M. Kuhara (3) entsteht die oben abgehandelte *Sulfoterephtalsäure* auch durch Oxydation des Kaliumsalzes von *p-Xylolsulfosäure* (4) in der bezeichneten Weise, anfangs mittelst Chromsäure und sodann Kaliumpermanganat; sie wurde durch das einfach-saure Baryumsalz charakterisirt.

P. Schoop (5) erhielt bei Darstellung von *Sulfoterephtalsäure* nach Ascher's (6) Methode, durch achtstündiges Erhitzen von *Terephtalsäure* mit rauchender Schwefelsäure auf 180°, nur eine geringe Ausbeute; durch Erhitzen auf 250 bis 260° konnte dieselbe etwas erhöht werden. Versuche, die Sulfoterephtalsäure durch Oxydation von *Cymolsulfosäure* mit Chromsäure darzustellen, lieferten kein günstiges Resultat. Ein geeigneter Weg zur Darstellung der Säure ist folgender: *Terephtalsäure* wird in Portionen von 10 g mit 24 g fester Schwefelsäure (erhalten durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in concen-

(1) JB. f. 1873, 498. — (2) JB. f. 1873, 678. — (3) Am. Chem. J. 2, 413. — (4) JB. f. 1878, 850. — (5) Ber. 1881, 223. — (6) JB. f. 1872, 611.

trirte Schwefelsäure, bis das Volum der letzteren auf das Doppelte gestiegen ist) 8 bis 10 Stunden auf 250° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei sich etwa die Hälfte der angewandten *Terephtalsäure* unverändert wieder abscheidet, das Filtrat mit kohlens. Blei neutralisirt und zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende *sulfoterephtals. Blei* ist völlig rein. Die *Sulfoterephtalsäure*, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, ist zweibasisch und sehr hygroskopisch; auch das *Bleisalz*, HOCO-C_6H_3=[-COO-, -SO_2O-]=Pb . 2 H_2O, ist sehr hygroskopisch, das *Baryumsalz*, HO-CO-C_6H_3=[-COO-, -SO_2O-]=Ba . 1½ H_2O, und das *Calciumsalz*, HO-CO-C_6H_3=[-COO-, -SO_2O-]=Ca . 1½ H_2O, bilden ein weifses Pulver. Das *Silbersalz*, HO-CO-$C_6H_3 \langle {COOAg \atop SO_2OAg}$, bildet wasserfreie, am Licht sich leicht dunkel färbende Krusten. Das *Kupfersalz* und *Zinksalz* stellen ebenfalls amorphe Krusten dar. Das *Amid*, $HOSO_2$-$C_6H_3(CONH_2)_2$, wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz und nach dem Verjagen der Phosphorchloride durch Behandeln der Masse mit wässerigem Ammoniak gewonnen. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in verfilzten, in Wasser unlöslichen Nadeln, welche über 300° schmelzen und sich dabei unter Schwärzung zersetzen. — Schoop macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs die *Sulfoterephtalsäure* eine Ausnahme bilde von der Regel, dafs die Basicität einer Säure bestimmt sei durch die Anzahl der im Molekül derselben enthaltenen Säuregruppen. Ob in den Salzen der *Sulfoterephtalsäure* der Wasserstoff der beiden Carboxyle, oder eines Carboxyls und der Sulfogruppe durch Metall vertreten ist, ist noch unentschieden.

Organometallverbindungen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von E. Paternò (1) gehört die von Schmitt und Gehren (2) dargestellte *Fluor-*

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 90. — (2) JB. f. 1870, 687.

benzoësäure der sogenannten Parareihe an, während aus der reinen m-Amidobenzoësäure eine bei 123° schmelzende isomere *m-Fluorbenzoësäure* gewonnen werden kann. Diese bildet ein *Baryumsalz* mit 3 Mol. Wasser und einen zwischen 192 und 194° siedenden *Methyläther*.

C. Pape (1) beschrieb einige *Siliciumpropylverbindungen*. Läfst man *Siliciumchloroform* (Siedepunkt 32 bis 34°) (2) auf *Zinkpropyl* (3) bei 150° im Rohr einwirken, so erhält man nach 6 Stunden neben einem brennbaren Gase ein Gemenge von *Siliciumtripropylwasserstoff* $SiH(C_3H_7)_3$ *(Silicodecan)* und *Siliciumtetrapropyl* $Si(C_3H_7)_4$, wahrscheinlich folgender Gleichung gemäfs : $2 SiHCl_3 + 4 Zn(C_3H_7)_2 = SiH(C_3H_7)_3 + Si(C_3H_7)_4 + 3 ZnCl_2 + Zn + C_3H_8$. Das Rohproduct giefst man von dem ausgeschiedenen Chlorzink + Zink ab und sodann in Wasser, um das überschüssige Zinkpropyl zu zerstören, wonach man es rectificirt. Hierdurch erhält man die Fractionen 170 bis 171° und 213 bis 214°, von denen die erstere das Tripropyl-, die zweite das Tetrapropylderivat einschliefst. Jenes, Siliciumpropylwasserstoff, ist eine in Wasser und concentrirter Schwefelsäure nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure brennt und das spec. Gewicht 0,7723 bei 0°, 0,7621 bei 15° besitzt. Eine Dampfdichtebestimmung ergab statt 158 die Zahl 164,3. Mit Brom reagirt dieser Körper leicht unter Entstehung von *Siliciumtripropylbromür* $SiBr(C_3N_7)_3$, eine bei 213° siedende, an der Luft sich langsam zersetzende Verbindung, welche durch wässeriges Ammoniak sich in *Siliciumtripropylalkohol (Tripropylsilicol)* $Si(OH)(C_3H_7)_3$ zerlegt. Dieses siedet zwischen 205 und 208°. Läfst man auf das Bromür trockenes Silberacetat reagiren, so entsteht *Silicotripropylessigäther* $SiC_2H_3O_2(C_3H_7)_3$, ein angenehm riechender, zwischen 212 und 216° siedender Körper, welcher sich an der Luft allmählich in Essigsäure und dem Silicol zerlegt. — Das oben erwähnte *Siliciumtetrapropyl* ist

(1) Ber. 1882, 1872. — (2) JB. f. 1867, 200. — (3) Dieser JB. S. 890 (Schtscherbakow).

eine farblose Flüssigkeit, welche bei 213° siedet, dem Tripropylderivat im Uebrigen ähnlich ist und das spec. Gewicht 0,7979 bei 0° und 0,7883 bei 15° besitzt.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Aluminium-Alkohole* auch an einem anderen Orte mitgetheilt. Folgendes diene zur Ergänzung. Unterwirft man *Cetylalkohol* der Reaction mit Aluminiumjodid in der bezeichneten Weise, so erfolgt erst bei 200 bis 250° eine Reaction, indefs hauptsächlich nach der Gleichung : $6 C_{16}H_{33}OH + Al_2J_6 = 6 C_{16}H_{33}J + Al_2(OH)_6$, unter gleichzeitiger Entbindung von wenig Wasserstoff. Auch *Allylalkohol* gab keine glatte Reaction; in diesem Falle entbindet sich neben Wasserstoff auch Propylen.

Die Abhandlung von M. Kaschirsky (3) betreffs Einwirkung *zinkorganischer Verbindungen* auf die Bromanhydride von *Fettsäuren* ist auch an anderen Orten (4) wiedergegeben. Dem früheren (3) Referate wäre hinzuzufügen, dafs das *Bromid des Pentamethyläthols* (5) $C_7H_{15}Br$ bei 150° ohne merkliche Zersetzung siedet und der Siedepunkt des daraus dargestellten *Heptylens* (6) bei 80° liegt; dafs der aus α-Brombuttersäure dargestellte *Heptylalkohol* das spec. Gewicht 0,8487 bei 0° und 0,8329 bei 21°, sowie das aus letzterem bereitete *Heptylen* (7) dasjenige von 0,7355 bei 0° und 0,7188 bei 21° besitzt.

Die Arbeit von J. Bogomolez (8) über die Einwirkung von *Zinkmethyl* auf *Chloracetylchloride* ist noch einmal in den Ber. (9) erschienen. Sehr ausführlich ist dieselbe in den Annalen (10) abgehandelt.

Nach E. Mulder und G. H. L. van der Meulen (11) entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl (5 g) auf *Weinsäure-Aethyläther* (8 g) unter Hinzufügung von Aether (30 g) ein Pro-

(1) Chem. Soc. J. **39**, 1. — (2) JB. f. 1880, 379. — (3) JB. f. 1878, 526. — (4) Chem. Centr. 1881, 278 (Ausz.); Ber. 1881, 2064 (Ausz.). — (5) JB. f. 1875, 286. — (6) Daselbst. — (7) JB. f. 1878, 527. — (8) JB. f. 1880, 766. — (9) Ber. 1881, 2066 (Ausz.); siehe auch Chem. Centr. 1881, 614 (Ausz.). — (10) Ann. Chem. **209**, 70. — (11) Ber. 1882, 918.

duct der Formel $(OC_2H_5)_2(CO)_2(CH)_2{=}O_2Zn$, eine weiſse, in Aether unlösliche Substanz. Zweckmäſsig reagirt man derart, daſs man das Zinkäthyl (im Kohlensäurestrom) in Aether auflöst und zu der Auflösung langsam den Weinsäureäther zutropfen läſst. Die gallertartige Masse überläſst man danach einige Zeit sich selbst, bringt sie aufs Filter und wäscht sie mit Aether aus.

Nach A. Schtscherbakow (1) stellt man *Zinkpropyl* (2) auf folgende Weise dar. Auf 280 bis 350 g durch Schwefelsäure stark angeätzte Zinkhobelspähne werden 140 g trockenes Propyljodid gegossen, 5 g Zinknatrium hinzugefügt und 4 bis 5 Tage hindurch ohne Unterbrechung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohproduct wird wie üblich durch Destillation gereinigt; die Ausbeute beträgt etwa 43 Proc. Das Zinkpropyl siedet nach dieser Mittheilung bei 148°.

Derselbe (3) lieſs auf *Zinkpropyl* (2 Mol.) unter sorgfältiger Kühlung *Butyrylchlorid* (1 Mol.) reagiren, welche Körper sehr heftig aufeinander einwirken, und erhielt dabei eine dickliche Flüssigkeit, die nach der Destillation mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Trocknen über Potasche und Rectificiren zwischen 150 und 160° siedete. Durch Behandeln mit Natrium, Zersetzen des sich bildenden Alkoholats und erneuertes Destilliren, dieſsmal über entwässertem Baryt, lieſs sich ein nach Campher riechender Alkohol mit dem Siedepunkte 153 bis 154° gewinnen. Dieser erwies sich nicht, wie zu erwarten war, als tertiärer, sondern als der *secundäre Heptylalkohol (Dipropylcarbinol* $(C_3H_7)_2{=}CH{-}OH$) (4), welcher durch Oxydation in das *Dipropylketon* (5) vom Siedepunkt 141 bis 142,5° überging.

Arzruni (6) beschrieb die Krystallform von *Zinndiphenylchlorid* (7), welches Er asymmetrisch fand. a : b : c = 0,5877 : 1 : 1,0666; $\alpha = 117°13'$, $\beta = 101°12'$, $\gamma = 94°3'$. Die aus Ligroïn anschieſsenden Krystalle zeigen die Combinationen (100) $\infty\bar{P}\infty$, (010) $\infty\breve{P}\infty$, (001) 0P, $(0\bar{1}1)\,{'}\breve{P}{,}\infty$, (110) $\infty P'$,

(1) Ber. 1882, 1710 (Ausz.). — (2) JB. f. 1873, 518. — (3) Ber. 1881, 1710 (Ausz.). — (4) JB. f. 1872, 463. — (5) Daselbst, 462. — (6) Zeitschr. Kryst. 5, 308. — (7) JB. f. 1878, 863.

(140) $\infty \breve{P}'4$; an der Luft werden sie trübe. Beobachtete Winkel: (100) : (010) = 87°45′, (100) : (001) = 77°14′, (010) : (001) = 62°55′, (110) : (100) = 32°7′, (0$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$0) = 56°40′. Auslöschungen auf allen Flächen schief.

J. Sakurai (1) theilt Weiteres über *Methylenquecksilberjodür* (2) mit. Dasselbe bildet sich aus dem bei der besprochenen Reaction anfangs entstandenen Methylenquecksilberjodid durch Hinstellen der Masse unter häufigem Schütteln. Die Einwirkung der Componenten geht am leichtesten an hellen Sonnentagen vor sich und empfiehlt es sich, Aether als Verdünnungsmittel der dicklich werdenden Flüssigkeit zu verwenden, welche zweckmäfsig in einem verschlossenen Rohr oder auch in einer gut verkorkten Flasche sich befindet. Zur Reinigung destillirt man von dem entstandenen rohen Jodür den Aether ab, digerirt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Kaliumjodid zur Entfernung des Quecksilberjodürs, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt aus Methylenjodid um, welches das Methylenquecksilberjodid nicht aufzulösen vermag. Die entstehenden Krystalle wäscht man mit demselben Mittel und später mit Aether ab. Der neue Körper ist mit Ausnahme des genannten unlöslich in allen Lösungsmitteln; er schmilzt oberhalb 230° unter theilweiser Zersetzung. Auch aus Methylenquecksilberjodid läfst er sich bereiten, durch Hinzufügung von Quecksilber; erhitzt man ihn mit Jodkaliumlösung oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht *Quecksilbermethyljodid* $HgCH_3J$ (3), folgender Gleichung gemäfs: $Hg_2J_2CH_2 + HCl = HgJCH_3 + HgJCl$. Das gleiche Product scheint durch Erhitzen des Methylenquecksilberjodürs mit Brom- oder Jodäthyl eigenthümlicher Weise sich zu bilden. — Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Quecksilber auf Methylenjodid scheint sich ein Körper $CHHg_3J_3$ zu bilden, welcher vielleicht gleichfalls aus *Jodoform* und Quecksilber bei Gegenwart von Alkohol und Sonnenlicht entsteht.

(1) Chem. Soc. J. 39, 485. — (2) JB. f. 1880, 940. — (3) JB. f. 1863, 471.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

A. Michaelis und Cl. Panek (1) oxydirten mittelst Kaliumpermanganat (18,4 g) in schwach kalischer Lösung die *p-Tolylphosphinsäure* (2) nach dem Erwärmen ihrer Lösung (10 g auf 1 Liter Wasser) auf 50° und erhielten dadurch nach Verlauf von 6 bis 8 Tagen *Benzophosphinsäure*, welche als *Kaliumsalz* C_6H_4=[-PO(OH)$_2$, -COOK].H_2O (Nadeln) zurückbleibt, wenn man nach dem Abfiltriren das Mangansuperoxyds die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Vom gleichzeitig vorhandenen Kaliumacetat kann das neue Salz mittelst Alkohol getrennt werden, in welchem es unlöslich ist. Dasselbe verbindet sich mit der freien Benzophosphinsäure zu einer *Molekülverbindung* $C_6H_4PO(OH)_2COOK . C_6H_4PO(OH)_2COOH$ (*übers. benzophosphins. Kalium*; durchsichtige, zu Büscheln vereinigte Säulchen), welche entsteht, wenn man das concentrirte Filtrat der Reactionsmasse mit überschüssigem Eisessig versetzt. Die freie *Benzophosphinsäure* C_6H_4=[-PO(OH)$_2$, -COOH] läfst sich durch Versetzen der Lösung ihres Kaliumsalzes oder auch der Molekülverbindung mit concentrirter Salzsäure und Abdunsten bei 50° erhalten. Sie zeigt sodann glänzende Tafeln, die aus Wasser in atlasglänzenden verfilzten Nadeln erscheinen, beständig sind, über 300° schmelzen und erst in höherer Temperatur unter Verkohlung (der Hälfte) in Benzoësäure und Metaphosphorsäure zerfallen. Das neutrale *Silbersalz* $C_6H_4PO(OAg)_2COOAg$ fällt als weifser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man die Säure zunächst mit Ammoniak neutralisirt und danach mit Silbernitrat versetzt. — Benzophosphinsäurechlorid $C_6H_4(COCl, POCl_2)$ entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Benzophosphinsäure mit 3 Thln. Phosphorpentachlorid; es siedet bei 315° unzersetzt, schmilzt bei 83° und wird von kaltem Wasser kaum, von heifsem leicht in die Benzophosphinsäure verwandelt. Mit wässerigem Ammoniak giebt es ein nicht näher charakterisirtes Amid, mit Alkohol einen Aether. Erhitzt man es mit Phosphorpenta-

(1) Ber. 1882, 405. — (2) JB. f. 1880, 943.

chlorid (1 Mol.) auf 200°, so spaltet es sich neben Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür in *Monochlorbenzoylchlorid* $C_6H_4ClCOCl$, welches letztere beim Zersetzen mit Wasser p-Monochlorbenzoësäure liefert. — Mit Jodmethyl entsteht aus benzophosphins. Silber beim Erhitzen *Benzoëphosphinsäure-Methyläther*, C_6H_4=[-$COOCH_3$, -$PO(OCH_3)_2$], eine nicht krystallisirende und nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

A. Michaelis und A. Link (1) haben Untersuchungen über die *Constitution* von *Phosphonium*- (2) und *Arsoniumverbindungen* (3) angestellt. — Der Siedepunkt des *Diphenyläthylarsins* (aus Diphenylarsenchlorür mittelst Zinkäthyl) liegt nach der vorliegenden Mittheilung bei 320°. Bringt man dasselbe mit Jodmethyl (gleiche Mol.) auf dem Wasserbade zusammen, so entsteht *Diphenyläthylmethylarsoniumjodid*, $(C_6H_5)_2AsC_2H_5CH_3J$, eine aus der alkoholischen Lösung durch Aether in weifsen, nadel- und sternförmigen Krystallen anschiefsende Masse, die sich am Lichte gelblich färbt. Aus schwach alkalischer alkoholischer Lösung scheidet sich der Körper in rhombischen, bei 170° schmelzenden Krystallen aus, die in 91,3 Thln. Wasser von 15° und 1,4 Thln. Wasser von 100° löslich sind. Nach Wulff zeigen dieselben die Combination eines rhombischen Prismas ∞P und eines Makrodomas $\bar{P}\infty$; der Winkel von zwei Flächen des letzteren beträgt 102°45′, der Kanten des Prismas = 104°; zuweilen tritt noch das Prisma $\infty\bar{P}2$ auf, dessen Flächen den Winkel von 137°15′ bilden. Der Körper spaltet sich beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre in Jodäthyl und *Diphenylmethylarsin* $(C_6H_5)_2AsCH_3$, welches letztere auch direct aus Diphenylarsenchlorür und Zinkmethyl (beide mit Benzol verdünnt) in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellt werden kann. Im letzteren Falle kann man es mittelst Natronlauge abscheiden. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 306° siedende, in Alkohol und Benzol lösliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Wird Diphenyläthylmethylarsoniumjodid mit feuchtem

(1) Ann. Chem. 207, 193 bis 219. — (2) JB. f. 1878, 865; f. 1879, 777; f. 1880, 941. — (3) JB. f. 1878, 867 f.; f. 1880, 944.

Silberoxyd erhitzt, so entsteht neben Jodsilber eine nicht näher untersuchte Lösung von Diphenyläthylmethylarsoniumhydroxyd, aus welcher durch Hinzufügung von Salzsäure und Platinchlorid *Diphenyläthylmethylarsoniumplatinchlorid* $[(C_6H_5)_2AsC_2H_5CH_3]_2PtCl_6$ als kanariengelber Niederschlag ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in gelbrothen bis rothen Nadeln, schmilzt bei 214° unter Zersetzung und ist in Alkohol unlöslich. 3060 Thle. Wasser von 15° lösen 1 Thl. des Platinsalzes. Das entsprechende *Diphenyläthylmethylarsoniumpikrat*, $(C_6H_5)_2AsC_2H_5CH_3OC_6H_2(NO_2)_3$ (aus dem Hydroxyd mittelst Pikrinsäure), erscheint aus Alkohol in dünnen gelben Nadeln, die in diesem wie in heifsem Wasser leicht, in Aether sich nicht lösen, bei 95° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen unter Zersetzung sieden. Ihre Löslichkeit in Wasser von 18° ist gleich 1 : 1329. — Das oben erwähnte Diphenylmethylarsin lieferte mit der äquivalenten Menge Jodäthyl versetzt und danach im Wasserbade erhitzt farblose Krystalle, die nach dem Auflösen in Alkohol durch Zusatz von Aether rein abgeschieden werden konnten. Sie bestehen aus *Diphenylmethyläthylarsoniumjodid*, $(C_6H_5)_2AsCH_3C_2H_5J$, welches sich in Eigenschaft, Löslichkeit, Verhalten und Krystallform mit dem oben beschriebenen Diphenyläthylmethylarsoniumjodid völlig identisch erwies. Insgleichen zeigten auch die daraus dargestellten Salze : das Platindoppelsalz und das Pikrat, völlige Identität mit den oben abgehandelten. — Analog dem erwähnten Methyläthylderivat wird *Diphenyldimethylarsoniumjodid* $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2J$ aus dem Diphenylmethylarsin mittelst Jodmethyl in gelinder Wärme erhalten. Aus schwach alkalischer Lösung fällt es in spiefsigen, bei 190° schmelzenden Krystallen aus, die bitter schmecken, in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in Aether nicht löslich sind und sich im Kohlensäurestrom beim Erhitzen in Jodmethyl und Diphenylmethylarsin zerlegen. Dieses Jodid geht durch feuchtes Silberoxyd und sodann Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid in *Diphenyldimethylarsoniumplatinchlorid* $[(C_6H_5)_2As(CH_3)_2]_2PtCl_6$ über, ein gelber Niederschlag, der aus heifsem Wasser in flachen rothgelben Nadeln anschiefst, die bei 219° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen. —

Wirkt Zinkmethyl auf Monophenylarsenchlorür (1), wird danach das Rohproduct mit Natronlauge behandelt, die Flüssigkeit mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, so erhält man *Monophenyldimethylarsin* $C_6H_5As(CH_3)_2$, eine dünne lichtbrechende Flüssigkeit von scharfem widerlichem Geruch, die in Alkohol und Benzol in jedem Verhältnifs löslich ist und bei 200° siedet. Das entsprechende *Monophenyltrimethylarsoniumjodid* $C_6H_5As(CH_3)_3J$ krystallisirt aus schwach alkalisch-alkoholischer Lösung in weifsen, bei 244° schmelzenden Nadeln, die in Aether unlöslich sind und sich beim Erhitzen in ihre Componenten spalten. Das *Monophenyltrimethylarsoniumplatinchlorid*, $[C_6H_5As(CH_3)_3]_2PtCl_6$, bildet rothe, in Wasser leicht lösliche, bei 219° unter Zersetzung schmelzende Lamellen. — Auch Derivate des *Diphenylphosphorchlorürs* (2) wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Der Siedepunkt des letzteren wurde zu 320° gefunden und das spec. Gewicht 1,2293 bei 15°. Verdünnt man es (2 Mol.) mit Benzol und fügt mit letzterem gleichfalls verdünntes Zinkmethyl (1 Mol.) in einer Kohlensäureatmosphäre hinzu, so entsteht *Diphenylmethylphosphin*, $(C_6H_5)_2PCH_3$, das nach der Abscheidung mit Natronlauge sowie Rectification bei 284° siedet und im Uebrigen eine stark lichtbrechende, durchdringend riechende, mit Alkohol und Benzol leicht, mit Aether nicht mischbare Flüssigkeit vorstellt. Ihr spec. Gewicht ist gleich 1,0784 bei 15°; durch Sauerstoff wird sie in *Diphenylmethylphosphinoxyd*, eine feste Substanz, verwandelt. Läfst man auf das Phosphin tropfenweise Jodmethyl einwirken, so setzt sich eine krystallinische Masse ab : *Diphenyldimethylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_2P(CH_3)_2J$, welches aus schwach alkalischem Alkohol in Nadeln erscheint, die in diesem wie heifsem Wasser leicht, in Aether nicht löslich sind und bei 241° schmelzen. Dieses Jodid zersetzt sich zwar bei stärkerem Erhitzen, aber wie es scheint nicht glatt. Das entsprechende, in bekannter Weise zu gewinnende *Diphenyldimethylphosphoniumplatinchlorid* $[(C_6H_5)_2P(CH_3)_2]_2PtCl_6$, krystallisirt aus heifsem Wasser in gelb-

(1) JB. f. 1878, 868. — (2) JB. f. 1877, 871.

rothen Nadeln, die bei 218° unter Zersetzung schmelzen. Jodäthyl wirkt auf Diphenylmethylphosphin analog dem Jodmethyl ein : es entsteht *Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid*, $(C_6H_5)_2PCH_3C_2H_5J$, fächerförmig vereinigte, gegen Licht beständige, rhombische Blätter, die durch Alkohol leicht, durch Aether nicht gelöst werden und bei 181° schmelzen. Sie schmecken intensiv bitter. 1 Thl. derselben löst sich in 67,9 Thln. Wasser von 22° und 2 Thln. Wasser von 100°. Auch dieser Körper zersetzt sich zwar, aber nicht glatt, in höherer Temperatur. Das Platindoppelsalz : *Diphenylmethyläthylphosphoniumplatinchlorid*, $[(C_6H_5)_2PCH_3C_2H_5]_2PtCl_6$, fällt aus heifsem Wasser in gelbrothen, in Alkohol unlöslichen Nadeln aus, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. *Diphenylmethyläthylphosphoniumpikrat*, $(C_6H_5)_2PCH_3C_2H_5OC_6H_2(NO_2)_3$, ist ein milchiger, aus Alkohol in rothgelben Nadeln anschiefsender Niederschlag; in heifsem Wasser (1045 Thle. Wasser von 19° lösen 1 Thl.) löst es sich ziemlich, es schmilzt bei 86° unter Zersetzung. — *Diphenyläthylphosphin*, $(C_6H_5)_2PC_2H_5$, kann man ganz analog dem Diphenylmethylphosphin erhalten. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 293 siedende, intensiv riechende Flüssigkeit, welche leicht unter Abscheidung eines festen Körpers : *Diphenyläthylphosphinoxyd*, sich oxydirt. Auch dieses Phosphin verbindet sich leicht mit Jodäthyl zu *Diphenyldiäthylphosphoniumjodid* $(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2J$, farblose lichtbeständige, in Alkohol sowie heifsem Wasser leicht, in Aether nicht lösliche, bei 204° schmelzende, in höherer Temperatur nicht glatt zerlegbare Krystalle. Das daraus bereitete *Diphenyldiäthylphosphoniumplatinchlorid* $[(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2]_2PtCl_6$ krystallisirt aus heifsem Wasser in gelbrothen Nadeln, die unlöslich in Alkohol sind und bei 218° unter Zersetzung schmelzen. Behandelt man Diphenyläthylphosphin mit Jodmethyl, so entsteht *Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid*, das sich mit dem oben beschriebenen Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid identisch erwies und wurde diese Identität auch noch mittelst des daraus gewonnenen Platinsalzes sowie Pikrats durchaus erhärtet. Dieses Resultat, zusammengenommen mit dem analogen, oben für die ent-

prechenden Arsenverbindungen erhaltenen, macht es höchst rahrscheinlich, dafs *Phosphor* und *Arsen* in diesen Körpern als *ünfwerthige* Elemente fungiren.

A. Michaelis und C. Schulte (1) erhielten *Arseno-enzol* $C_6H_5As{=}AsC_6H_5$ durch Hinzufügung von krystallisirter hosphoriger Säure zu einer mäfsig concentrirten alkoholischen ösung von *Phenylarsenoxyd* (2), wobei es sich alsbald als krystallinischer Brei abscheidet. Man wäscht diesen auf dem Filter ur Reinigung mit heifsem Alkohol aus und trocknet über chwefelsäure. Der neue Körper zeigt schwach gelb gefärbte Nadeln, ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser und Aether icht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff gut, jedoch unter Verarzung löslich. Aus Xylol krystallisirt er gut; er schmilzt bei 96° und spaltet sich beim stärkeren Erhitzen in *Triphenyl-rsin* (3) neben Arsen : $3\,C_6H_5As_2C_6H_5 = 2\,(C_6H_5)_3As + As_4$. - *Jodarsenobenzol* $C_6H_5JAs{-}AsJC_6H_5$ erhält man in analoger Veise durch Reduction von *Phenylarsenjodür* mittelst phosphoiger Säure. Letzteres ($C_6H_5AsJ_2$) entsteht durch Behandeln on Phenylarsenoxyd mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht; es bildet eine rothe Flüssigkeit. Das Jodarsenobenzol st eine in gelb gefärbten Nadeln krystallisirende, sehr unbeständige, an der Luft zerfliefsende Verbindung, welche durch Salpetersäure unter Abscheidung von Jod zu *Phenylarsinsäure* (4) oxydirt wird. — Auch ein *Arsenonaphtalin* gelang es mittelst iner alkoholischen Lösung von *Naphtylarsenoxyd* $C_{10}H_7AsO$ larzustellen.

W. la Coste (5) hat Seine (6) Untersuchungen über die *p-Benzarsinsäure* ausführlich mitgetheilt. Folgendes bleibt zu rgänzen. *p-Benzarsins. Calcium*, $C_6H_4[{-}CO_2{-}, AsO(OH)O{-}]{=}Ca . H_2O$, bereitet man aus dem Natriumsalz durch Chlorcalcium; es zeigt perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter löslich sind : *p-Benzarsinsäure-Methyläther*, $C_6H_4[AsO(OH)_2, COOCH_3]$, läfst sich aus dem

(1) Ber. 1882, 912. — (2) JB. f. 1877, 873. — (3) Daselbst. — (4) JB. f. 1879, 37. — (5) Ann. Chem. 208, 1. — (6) JB. f. 1880, 945.

Silbersalz mittelst Jodäthyl bei 100° darstellen; er bildet farblose krystallinische Krusten, die in Aether kaum, in Alkohol leicht löslich sind, beim Erhitzen nicht schmelzen und schon durch längeres Kochen mit Wasser verseift werden. *Benzarsenjodür*, $C_6H_4(AsJ_2, COOH)$, scheidet sich neben Jod ab, wenn man Benzarsinsäure in conc. Jodwasserstoffsäure einträgt, oder besser in glatter Weise, wenn die Ingredienzien so lange unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor erhitzt werden, bis die rothbraune Färbung (von Jod herrührend) verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag wird aus Chloroform umkrystallisirt. Dieses Jodid stellt sich als gelbe wollige, unzersetzt bei 153° schmelzende Masse dar, die mit Ausnahme von Wasser in den üblichen Medien löslich ist. Hieraus erhält man *benzarsenige Säure* $C_6H_4[As(OH)_2, COOH]$, wenn man zu seiner Lösung Natriumcarbonat und sodann Salzsäure hinzufügt; eine aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln oder auch federförmigen Massen sich absetzende Substanz, welche übrigens auch schon beim Kochen des Benzarsenjodürs mit Wasser gebildet wird. Dieselbe schmilzt beim Erhitzen nicht; zwischen 145 und 160° geht sie ins Anhydrid *(Benzarsenoxyd)* $C_6H_4(AsO, COOH)$ über; in warmem Alkohol oder Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, durch conc. Salzsäure wird sie selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen; ihre *Salze* scheinen auf die Weise zu Stande zu kommen, dafs nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe zur Vertretung gelangt. *Benzarsenigs. Calcium* $[C_6H_4As(OH)_2COO]_2Ca$ (mittelst Calciumcarbonat) bildet perlmutterglänzende, sehr schwer in Wasser lösliche Blättchen; das *Silbersalz* $C_6H_4(AsO)COOAg$ (aus dem Calciumsalz) einen weifsen Niederschlag. — *Benzarsenchlorür* $C_6H_4(AsCl_2)COOH$ entsteht aus Benzarsenjodür in ätherischer Lösung mittelst Chlorsilber; man bereitet es jedoch vortheilhafter durch Eintragen von Benzarsinsäure in einen Ueberschufs von Phosphorchlorür. Das Rohrproduct befreit man von letzterem auf dem Wasserbade, löst das verbleibende Oel in Benzol und fügt tropfenweise zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids Wasser hinzu. Aus der Benzollösung scheidet sich sodann nach dem Abdestilliren des Benzols

der neue Körper in farblosen, bei 157 bis 158° schmelzenden Nadeln ab, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. — Auch neue Tolylarsenverbindungen (1) hat la Coste beschrieben. Zur Darstellung von *p-Ditolylarsenchlorür* $AsCl(C_6H_4CH_3)_2$ kocht man Quecksilberditolyl (2) mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Tolylarsenchlorür (3) längere Zeit hindurch am Rückflufskühler und rectificirt das Product bis zum Siedepunkt 340 bis 360° (345°), beziehungsweise behandelt die niedriger siedenden Antheile mit Natriumcarbonatlösung beim Siedepunkt. Das im letzteren Falle verbleibende Harz mufs zur Abscheidung von etwas Arsen mit Alkohol aufgenommen, von diesem befreit und in Aether gelöst werden, aus welcher Lösung verunreinigendes Monotolylarsenoxyd alsbald ausfällt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man das Ditolylarsenchlorür als ein schwach gelblich gefärbtes Oel. Dasselbe scheint zwischen 340 und 345° zu sieden, kann aber seiner Zersetzlichkeit wegen durch Rectification nicht gereinigt werden. Kocht man dieses Chlorür mit alkoholischem Kali während längerer Zeit, so entsteht *p-Tolylarsenoxyd* $(C_6H_4CH_3)_4As_2O$, das aus der alkoholischen, vom Chlorkalium abgegossenen Lösung auf die Weise gewonnen wird, dafs man in dieselbe Kohlensäure leitet, abfiltrirt, verdampft, den harzigen Rückstand in Aether löst und verdunsten läfst. Man erhält es in farblosen seideglänzenden, bei 98° schmelzenden Nadeln, die bei höherem Erhitzen *Tritolylarsin* (1) abspalten. — Mit Chlor verbindet sich p-Ditolylarsenchlorür zu *p-Ditolylarsentrichlorid* $AsCl_3(C_6H_4CH_3)_2$, eine schwach gelb gefärbte pulverförmige Masse, welche durch Wasser anfangs ein dickes Oel, später eine feste Substanz : *p-Ditolylarsinsäure* $As(C_6H_4CH_3)_2OOH$ abscheidet. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen körnigen, bei 167° schmelzenden Krystallen; ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich; das *Silbersalz* $As(C_6H_4CH_3)_2O\text{-}OAg$ ist ein weifser Niederschlag. Durch Oxydation, in derselben Weise wie bei der p-Tolylarsin-

(1) Vgl. JB. f. 1878, 870. — (2) Daselbst, 871. — (3) JB. f. 1880, 945.

säure (1) ausgeführt, geht die Säure in *p-Dibenzarsinsäure* $As(C_6H_4COOH)_2OOH$ über, welche letztere aus der Oxydationsflüssigkeit durch Salzsäure (nicht Essigsäure) in feinen glänzenden Blättchen sich abscheidet. Diese sind in Wasser fast nicht, in Alkohol und Salzsäure wenig löslich und nicht schmelzbar. Gut charakterisirte Salze davon darzustellen gelang nicht. Der *Methyläther* $As(C_6H_4\text{-}COOCH_3)_2OOH$ kann mittelst Jodmethyl aus der Silberverbindung im Rohr auf dem Wasserbade gewonnen werden und zwar in gelb gefärbten, aus Alkohol krystallisirbaren Krusten, die oberhalb 280° unzersetzt schmelzen. Erhitzt man p-Dibenzarsinsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, so entsteht *Dibenzarsenjodür* $AsJ(C_6H_4COOH)_2$, ein gelblichweifses, aus Aether oder Chloroform zu reinigendes Pulver. In letzteren Mitteln, wie in Alkohol, ist das Jodür leicht löslich, ohne gut daraus zu krystallisiren; über 280° schmilzt es anscheinend unzersetzt, durch Kochen mit Wasser wird es zerlegt. Löst man es in Natriumcarbonat und fügt sodann Salzsäure hinzu, so fällt *dibenzarsenige Säure* $As(OH)(C_6H_4COOH)_2$ aus, eine weifse, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren schwer, in Alkohol leicht lösliche, aber hieraus nicht krystallisirende Substanz. Das *Calciumsalz* $As(OH)(C_6H_4CO_2)_2Ca \cdot 2\,H_2O$, mittelst Calciumcarbonat und Ausfällen mit Alkohol dargestellt, ist ebenfalls weifs. — *p-Tritolylarsin* (2), welches vortheilhaft im verschlossenen Rohr bei 360° sich bildet und auch aus Chloroform oder Benzol krystallisirt, schmilzt nach der neueren Mittheilung bei 145°. Leitet man in seine chloroformische Lösung Chlor, so wird *Tritolylarsindichlorid* $AsCl_2(C_6H_4CH_3)_3$ als unreine Verbindung erhalten, die zwar durch heifses Wasser fast ohne Zersetzung aufgenommen, aber auch nicht völlig gereinigt werden kann. Es ist ein gelblich gefärbtes, allmählich zu einer weifsen Krystallmasse erstarrendes Oel. Mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt sich das Tritolylarsin direct zu *Tribenzarsinsäure* $As(OH)_2(C_6H_4COOH)_3$. Man scheidet sie nach der Operation durch Zusatz von Salzsäure zur concentrirten Lö-

(1) JB. f. 1880, 945. — (2) JB. f. 1878, 870.

sung ab. Aus Aether erscheint sie in körnigen Krystallen, welche bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen. Ihr *Kaliumsalz* $AsO(C_6H_4COOK)_3$ läfst sich durch Zusatz von Essigsäure zur Oxydationsflüssigkeit des Tritolylarsins, Abdampfen zur Trockne und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhalten. Es zeigt krystallinische, in Wasser leicht lösliche Krusten. Das *Calciumsalz* $[AsO(C_6H_4COO)_3]_2Ca_3$ läfst sich durch Alkohol aus seiner mittelst Calciumcarbonat bereiteten Lösung abscheiden; es ist flockig und enthält Krystallwasser. Durch concentrirten Jodwasserstoff und amorphen Phosphor ist die Tribenzarsinsäure, wenn auch etwas schwierig, zu *tribenzarseniger Säure (Arsentribenzoësäure)* $As(C_6H_4COOH)_3$ zu reduciren. Das Rohproduct wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, concentrirt und endlich mit Salzsäure gefällt; die rohe Säure wird durch Auflösen in Natriumcarbonat, Behandeln mit Thierkohle, abermaliges Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Das *Natriumsalz* $As(C_6H_4COONa)_3 . 2 H_2O$ entstand einmal in feinen kurzen schwerlöslichen Nadeln bei der Darstellung der Säure; eine allgemeine Methode zur Bereitung anzugeben gelang bis jetzt nicht. Das *Silbersalz* $As(C_6H_4COOAg)_3$, ein gallertartiger Niederschlag, trocknet zu einer bräunlichen spröden Masse ein. — *Aethylarsenchlorür* $AsCl_2C_2H_5$ bildet sich analog dem Aethylphosphorchlorür (1) mittelst Arsenchlorür. Nach mehrfachem Fractioniren siedet es bei 156°, besitzt einen schwachen, die Schleimhäute heftig reizenden, an Obst (?) erinnernden Geruch und bringt auf der Haut Brandblasen hervor. Eingeathmet erzeugt es Athemnoth, Ohnmacht und lang andauernde Lähmung sowie Gefühllosigkeit der Extremitäten. Durch Erhitzen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade geht das Aethylarsenchlorür in *Aethylarsinsäure* $AsO(OH)_2C_2H_5$ über, welche als Kaliumsalz der Rohmasse mittelst Alkohol entzogen werden kann. Die freie Säure krystallisirt aus letzterem in kleinen farblosen Krystallen, ihr *Silbersalz* $AsO_3Ag_2C_2H_5$ in perlmutterglänzenden Schuppen. Dieselbe zerfällt beim Behandeln mit alka-

(1) JB. f. 1880, 941.

lischer Permanganatlösung (bei 50°) langsam in Arsensäure und Essigsäure.

Alkaloïde; Bitterstoffe.

G. de Bechi (1) hat W. König's „Studien über die Alkaloïde" (2) übersetzt und Noten, die neueren einschlagenden Publicationen betreffend, beigefügt.

A. H. Lafean (3) macht Angaben über die Löslichkeit einiger Alkaloïde in „gewöhnlichem" Alkohol bei 15,5°; *Atropin* löst sich in 2 Thln., *Cinchonin* in 145 Thln., *Cinchonidin* in 30 Thln., *Caffeïn* in 150 Thln., *Colchicin* in 3 Thln., *Daturin* in 2 Thln., *Morphin* in 215 Thln., *Narcotin* in 265 Thln., *Chinin* in 8 Thln., *Chinidin* in 115 Thln., *Strychnin* in 175 Thln., *Veratrin* in 8 Thln. desselben.

E. W. Davy's Untersuchungen über die *Nitroprusside* der *Alkaloïde* liegen in einem Auszuge (4) vor, welcher Thatsächliches nur sehr wenig wiedergiebt. *Brucinnitroprussiat* löst sich in 736, *Strychninnitroprussiat* in 847, *Chininnitroprussiat* in 2500 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

E. Fischer (5) hat, vom *Bromcaffeïn* ausgehend, eine Reihe von *Caffeïn*derivaten dargestellt. Nach Ihm erhält man Bromcaffeïn $C_8H_9BrN_4O_2$ am besten durch Eintragen von trockenem Caffeïn (10 Thle.) in trockenes Brom (50 Thle), wobei sich zuerst ein dunkelrothes Additionsproduct bildet. Nach 12 Stunden erhitzt man, erst auf dem Wasserbade, dann bis 150° und zwar so lange, als noch Brom und Bromwasserstoff entweichen. Die rückständige Masse entfärbt man durch concentrirte wässerige schweflige Säure und löst sie dann in concentrirter Salzsäure;

(1) Monit. scientif. [3] **11**, 803, 902, 995. — (2) Studien über die Alkaloïde. München, 1880; vgl. JB. f. 1879, 408, 782, 785, 805; f. 1880, 946. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 902. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 756. — (5) Ber. 1881, 637, 1905.

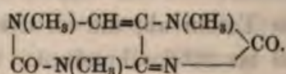
durch Wasser wird aus dieser Lösung reines Bromcaffeïn abgeschieden. Dasselbe schmilzt bei 206° (1). Wird es mit alkoholischem Ammoniak auf 130° erhitzt, so bildet sich aus ihm *Amidocaffeïn* $C_8H_9N_4O_2 . NH_2$, welches unzersetzt schmilzt und sublimirt, in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und aus seiner salzs. Lösung auf Wasserzusatz sich abscheidet. — Bromcaffeïn wird durch wässeriges Kali in der Hitze ziemlich rasch zersetzt; erhitzt man es (3 Thle.) mit Kalihydrat (2 Thln.) und Alkohol (10 Thln.), so entsteht unter lebhafter Reaction *Aethoxycaffeïn* $C_8H_9N_4O_2(OC_2H_5)$, welches sich beim Abkühlen der filtrirten Flüssigkeit in farblosen, bei 140° schmelzenden Krystallen abscheidet. Diese in Alkohol leicht, in Wasser und Aether schwer lösliche, in Alkalien unlösliche Verbindung wird von kalter verdünnter Salzsäure ohne Veränderung aufgenommen; beim Erwärmen dieser Lösung jedoch entwickelt sich Chloräthyl und sehr bald scheidet sich *Hydroxycaffeïn* $C_8H_9N_4O_2(OH)$ in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 350° ab. Es destillirt theilweise unzersetzt; in Wasser ist es schwer löslich; in Alkalien löst es sich leicht und bildet damit Salze, von denen das Kalisalz krystallisirt erhalten wurde. Gegen concentrirte Säuren ist Hydroxycaffeïn sehr beständig; dagegen wird es von Oxydationsmitteln ungemein leicht angegriffen; mit Chlor giebt es die Amalinsäurereaction. Mit Brom verbindet es sich zu einer festen rothen Masse, welche sich mit Alkohol (10 Thle.) zu *Diäthoxyhydroxycaffeïn* $C_8H_9N_4O_2(OH)(OC_2H_5)_2$ umsetzt : $C_8H_9N_4O_2(OH)Br_2 + 2 C_2H_6O = 2 HBr + C_8H_9N_4O_2(OH)(OC_2H_5)_2$. Dieses krystallisirt aus Alkohol in Prismen, welche bei 195 bis 205° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser und Aether ist es sehr schwer, in heißem Alkohol und in Alkalien ist es leicht löslich; aus den letzteren scheidet es sich auf Zusatz verdünnter Essigsäure wieder ab. *Dimethoxyhydroxycaffeïn*, $C_8H_9N_4O_2(OH)(OCH_3)_2$, schmilzt unter Zersetzung bei 178 bis 179° und ist viel leichter löslich wie die Aethylverbindung. Beide Substanzen werden durch Salzsäure

(1) Vgl. Schultzen, JB. f. 1867, 517.

(35 procentige) beim Erwärmen auf dem Wasserbade in *Apocaffeïn*, Methylamin und den entsprechenden Alkohol zerlegt; für die Aethylverbindung ist die betreffende Gleichung: $C_8H_9N_4O_2(OH)(OC_2H_5)_2 + 2H_2O = C_7H_7N_3O_3 + CH_3NH_2 + 2C_2H_6O$. Geringe Mengen von Kohlensäure entstehen in Folge einer Nebenreaction. Das Apocaffeïn $C_7H_7N_3O_3$ scheidet sich aus heifsem Wasser als nach und nach krystallinisch werdendes Harz ab; aus sehr verdünnten Lösungen erhält man es in derben Prismen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°. Es ist in heifsem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Durch Baryumoxydhydrat wird es in wässeriger Lösung schon in der Kälte zersetzt, indem sich Baryumcarbonat abscheidet; das in der Lösung bleibende Barytsalz zerfällt beim Kochen vollständig unter Bildung von Ammoniak und Methylamin. Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Apocaffeïn bildet sich unter Kohlensäureentwicklung *Hypocaffeïn* $C_6H_7N_3O_3$, zu dessen Darstellung Fischer die folgende Vorschrift giebt. Zu feingepulvertem Hydrocaffeïn (1 Thl.) fügt man absoluten Alkohol (50 Thle.) und dann, unter anfänglicher Kühlung, allmählich 12 bis 15 Thle. Brom hinzu. Aus der Lösung, die sich hierbei bildet, scheidet sich sehr bald *Diäthoxyhydroxycaffeïn* ab und wird mit dem gleichen Gewicht rauchender Salzsäure bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbad eingedampft; nun nimmt man den Rückstand im gleichen Volumen lauwarmen Wassers auf und kocht das beim Erkalten auskrystallisirende Apocaffeïn mit 5 Thln. Wasser bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung. Das Hypocaffeïn besteht aus farblosen Krystallen, die bei 181° schmelzen und sich in heifsem Wasser sehr leicht lösen; es besitzt saure Eigenschaften und giebt ein ziemlich schwer lösliches, in weifsen Tafeln krystallisirendes *Silbersalz*; das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Gegen Reductions- und Oxydationsmittel zeigt sich das Hypocaffeïn sehr beständig; dagegen wird es ungemein leicht durch starke Basen angegriffen; so wird es von Barytwasser beim Kochen in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin, Oxalsäure und wahrscheinlich Mesoxalsäure zerlegt; bei gelindem Erwärmen

dagegen bewirkt Barytwasser, ebenso wie essigs. Blei (nach 2stündigem Kochen) und bei 150° auch Wasser, einen Zerfall in Kohlensäure und *Caffolin* $C_5H_9N_3O_2$: $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$. Caffolin krystallisirt aus heifsem Alkohol und Wasser in langen weifsen, bei 194 bis 196° schmelzenden Prismen, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Gegen Säuren zeigt sich Caffolin sehr unbeständig, von salpetriger Säure wird es unter Gasentwicklung vollkommen zerstört; concentrirte Salzsäure greift es bei 100° unter Bildung von Ammoniak und Methylamin an. Barytwasser zerlegt das Caffolin in Oxalsäure, Ammoniak, Methylamin, Kohlen- und wahrscheinlich Mesoxalsäure. Unter dem Einflusse von Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium bildet sich aus ihm bei der Temperatur des Wasserbades Monomethylharnstoff. Chromsäuremischung oxydirt das Caffolin unter Entstehung von *Cholestrophan* und Ammoniak : $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$; aufser diesen beiden entstehen auch andere, nicht näher untersuchte Producte. — Bei der Darstellung von Hypocaffeïn bleibt als Nebenproduct *Caffursäure* $C_6H_9N_3O_4$ in den Mutterlaugen; dieselbe wird gewonnen, wenn man die Lösungen bis zur Trockne dampft und dann den Rückstand mit eiskaltem Wasser auszieht. Verdampft man nun die Lösungen abermals zur Trockne und zieht jetzt das Hinterbleibende mit heifsem Alkohol aus, so scheidet sich aus diesem nach längerer Zeit die Säure in glänzenden Tafeln ab, die an der Luft undurchsichtig werden und bei 216 bis 220° schmelzen. *Caffurs. Baryum* wird schon durch Kohlensäure zerlegt; *caffurs. Silber* $C_6H_8N_3O_4Ag$ krystallisirt in farblosen, lichtbeständigen Tafeln. Jodwasserstoffsäure reducirt die Caffursäure zu der in farblosen Nadeln krystallisirenden *Hydrocaffursäure* $C_6H_9N_3O_3$, welche bei 245° schmilzt und gegen oxydirende Agentien sehr unbeständig ist. Durch chroms. Kali und Schwefelsäure wird Caffursäure leicht angegriffen, jedoch ohne dafs Cholestrophan entsteht. Basisch essigs. Blei wirkt auf Caffursäure in concentrirter wässeriger Lösung beim Kochen sehr schnell ein, unter Bildung von Mesoxalsäure, Methylamin und Monomethylharnstoff : $C_6H_9N_3O_4$

$+ 3 H_2O = C_3H_4O_6 + NCH_5 + C_2H_6N_2O$. — Bei vorsichtiger Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat (1) geht Caffeïn in *Dimethylalloxan* $CO=[-N(CH_3)-CO-CO-CO-N(CH_3)-]$ und *Monomethylharnstoff* über. In eine circa 50° warme Mischung von 15 Thln. Caffeïn, 20 Thln. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht und 45 Thln. Wasser trägt man nach und nach kleine Mengen von Kaliumchlorat, wobei sich anfangs Chlorcaffeïn abscheidet. Man setzt allmählich, schliefslich unter zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbade und unter Umschütteln soviel Kaliumchlorat (circa 7 Thle.) hinzu, dafs sich eine klare Lösung bildet, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann successive mit schwefliger Säure und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Hierbei entsteht aus dem Dimethylalloxan *Amalinsäure (Tetramethylalloxantin)* $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, die sich mit Schwefel gemengt abscheidet und welche durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure in *Dimethylalloxan* wieder übergeht. Das letztere ist syrupös und zeigt alle Reactionen des Alloxans selbst. — *Dimethylharns. Natrium* (2) liefert beim Erhitzen mit *Jodmethyl* nicht Hydroxycaffeïn, sondern höher methylirte Producte. — *Bromtheobromin*, $C_7H_7N_4O_2Br$, schmilzt unter geringer Zersetzung bei 310° und sublimirt zum Theil unzersetzt. — Aus dem mitgetheilten Verhalten des Caffeïns und seiner Derivate leitet E. Fischer für dasselbe die folgende Constitutionsformel ab (3):

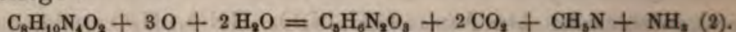


Nach E. Schmidt und H. Biedermann (4) erhält man einheitliche *Caffeïnsalze* nur dann, wenn man mit concentrirten Säuren arbeitet; schon durch Wasser, Alkohol und durch Aether werden diese Salze zersetzt. *Salzs. Caffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2$, HCl, $2 H_2O$, besteht aus farblosen prismatischen Krystallen, die einen Theil der Säure schon beim Liegen an der Luft verlieren. Mit trockenem Chlorwasserstoff scheint trockenes Caffeïn ein *saures*

(1) JB. f. 1849, 382. — (2) JB. f. 1878, 364. — (3) JB. f. 1875, 727. — (4) Ber. 1881, 813.

Salz, $C_8H_{10}N_4O_2$, 2 HCl, zu geben, welches sich indeſs bereits im Exsiccator in das neutrale verwandelt. Das *bromwasserstoffs. Caffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2$, HBr, 2 H_2O, bildet farblose Krystalle, die bei 100° das Wasser und einen Theil der Säure verlieren. Wahrscheinlich existiren zwei, den salzs. Salzen entsprechend zusammengesetzte *jodwasserstoffs. Salze*, dieselben sind indeſs sehr leicht zersetzlich. Das *Nitrat*, $C_8H_{10}N_4O_2$, HNO_3, H_2O, gelbliche, dicke, nadelförmige Krystalle, verwandelt sich bei 100° in Caffeïn. Das *Sulfat*, $C_8H_{10}N_4O_2$, H_2SO_4, besteht aus glänzenden Nadeln, die manchmal 1 Mol. Krystallwasser enthalten. — *Ameisens. Caffeïn* konnte nicht erhalten werden. Das *essigs.* Salz, $C_8H_{10}N_4O_2(C_2H_4O_2)_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln, das *normalbuttersaure*, $C_8H_{10}N_4O_2(C_7H_8O_2)$, in weiſsen kurzen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln; das *isovalerians. Salz* besteht aus farblosen glänzenden Krystallen. — Zur Darstellung von *Caffeïdin* empfiehlt Schmidt, 1 Thl. Caffeïn mit 10 Thln. krystallisirtem Barythydrat in wässeriger Lösung zu kochen. Hierbei entweichen Ammoniak und Methylamin; aus der mit Schwefelsäure versetzten und filtrirten Lösung scheidet sich beim Eindampfen *Caffeïdinsulfat*, $C_7H_{12}N_4O . H_2SO_4$, in dicken Nadeln, manchmal mit 1 Mol. Krystallwasser, ab. In den Mutterlaugen desselben finden sich Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure. *Salz. Caffeïdin*, $C_7H_{12}N_4O . HCl$, besteht aus farblosen, leicht löslichen Nadeln, *Caffeïdinchloroplatinat*, $(C_7H_{12}N_4O . HCl)_2PtCl_4$, aus groſsen gelben, 2 oder 4 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen. Das Goldchloriddoppelsalz ist sehr unbeständig. Auch die übrigen Caffeïdinsalze zerfallen bei längerem Erwärmen ihrer wässerigen Lösung; das Sulfat wird von Silberoxyd schon in der Kälte unter Bildung von Ammoniak, Methylamin und Abscheidung von Silber angegriffen. Beim Kochen des Sulfats mit Salpetersäure bildet sich nur Methylamin und kein Ammoniak. — Caffeïdin vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodmethyl zu *jodwasserstoffs. Aethylcaffeïdin*, $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O . HJ$, welches in feinen weiſsen Nadeln krystallisirt. Das aus ihm abgeschiedene Aethylcaffeïdin verbindet sich von neuem mit Jodäthyl.

Nach E. Maly und F. Hinteregger (1) wird *Caffeïn* (30 Thle.) bei 4- bis 6stündigem Kochen mit Kaliumdichromat (42,7 Thln.), concentrirter Schwefelsäure (56,2 Thln.) und Wasser (500 Thln.) nach folgender Gleichung in *Cholestrophan (Dimethylparabansäure)*, Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin zerlegt :



$$C_8H_{10}N_4O_2 + 3\,O + 2\,H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2\,CO_2 + CH_5N + NH_3$$ (2).

Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt der gröfste Theil des Cholestrophans aus; der Rest desselben kann selbst durch 20maliges Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit nicht vollständig entzogen werden. Cholestrophan schmilzt bei 145° und erstarrt bei 141°; 100 Thle. Wasser nehmen bei 20° 1,87 Thle. von ihm auf. In wässerig-alkoholischer Lösung wird es durch Alkalien glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff zerlegt : $C_5H_6N_2O_3 + 2\,KHO = CO(NHCH_3)_2 + K_2C_2O_4$. Eine eigenthümliche Umwandlung erleidet das Cholestrophan bei mehrstündiger Digestion in wässeriger Lösung mit Barytcarbonat auf dem Wasserbade; es wird dadurch in Kohlensäure und Dimethyloxamid gespalten : $CO[\text{-}N(CH_3)\text{-}CO\text{-}CO\text{-}N(CH_3)\text{-}] + H_2O = CO_2 + C_2O_2(NHCH_3)_2$. Das letztere wiederum wird schon bei sehr kurzem Kochen mit 10procentiger Natronlauge zu Oxalsäure und Methylamin verseift; beim Digeriren mit Barythydrat oder mit Kaliumcarbonat dagegen entstehen aus ihm Methylamin und *Methyloxaminsäure*, deren *Baryumsalz* ausführlicher beschrieben wird. Methyloxamins. Baryum, $(C_3H_4NO_3)_2Ba + 2\,H_2O$, krystallisirt aus Wasser in klaren farblosen, glänzenden Krystallen, die bei 130° wasserfrei werden und welche nach Rumpf monokline Combinationen der Hemipyramiden o und o′, der Endfläche P und des Prisma's m sind [a : b : c = 1,0178 : 1 : 1,3060; β = 87°13′; beobachtet o : o = (111) : (1$\bar{1}$1) = 76°10′; o′ : o′ = (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 78°48′; o : o′ = (111) : ($\bar{1}$11) = 75°57′; P : o = 001 : 111 = 59°54′; o : m = (111)

(1) Ber. 1881, 723, 893; Monatsh. f. Chem. 1881, 87, 126; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **83**, 262, 421. — (2) Die Menge der Kohlensäure wurde der Gleichung entsprechend gefunden.

:(110) = 28°12′; nach P vollkommen spaltbar; optische Ebene in der Symmetrieebene; Doppelbrechung positiv]. Durch Chromsäuremischung wird das Salz sehr leicht zu Kohlensäure und Methylamin oxydirt. — *Theobromin* ist gegen Chromsäuremischung viel beständiger wie Caffeïn; erst nach 16- bis 20 stündigem Erhitzen ist es zum gröfsten Theile unter Bildung von *Monomethylparabansäure* (1) nach folgender Gleichung oxydirt worden : $C_7H_8N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_4H_4N_2O_3 + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$. Monomethylparabansäure krystallisirt nach Rumpf wahrscheinlich rhombisch; durch Alkalien wird sie in Oxalsäure und Monomethylharnstoff übergeführt. — Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, mit verdünnter oder concentrirter Schwefelsäure auf 200° wird Caffeïn nicht merklich angegriffen (2).

Zd. H. Skraup (3) stellt die folgenden Reihen für die Pyridin- und Chinolinderivate auf, von der Annahme ausgehend, dafs bei den Monoderivaten des Pyridins ebenso wie bei den Diderivaten des Benzols die sogenannten Orthoverbindungen den niedrigsten, die Paraverbindungen den höchsten Schmelz- resp. Siedepunkt besitzen. Durch (1) ist stets das Stickstoffatom bezeichnet:

(1) 2	(1) 3	(1) 4
Picolinsäure	*Nicotinsäure*	*p-Pyridincarbonsäure*
α-Picolin	*β-Picolin*	*Lepidin* (aus Cinchonin)
		Cinchoninsäure.

Chinolinsäure (1) 2 3, *Lutidinsäure* (1) 2 4 (?), *Cinchomeronsäure* (1) 3 4, *Isocinchomeronsäure* (1) 3 5 oder (1) 3 6, *Pyridintricarbonsäure* (aus Chinabasen) (1) 2 3 4.

Anknüpfend an die Bemerkung von Krakau (4), *Benzylchinolin* enthalte die Gruppe $-C(C_7H_7)=N-$ und gehe durch Addition von Salzsäure in den ursprünglichen Körper mit der Gruppe $-H_2C(C_7H_7)-NCl-$ über, macht A. Claus (5) darauf aufmerksam, dafs man alsdann consequenterweise im

(1) JB. f. 1876, 771. — (2) Nach Schmidt, Ber. 1881, 813, zerfällt Caffeïn bei 200° in Ammoniak, Methylamin und andere Substanzen. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 82, 748; Monatsh. f. Chem. 1880, 800. — (4) JB. f. 1880, 948. — (5) Ber. 1881, 146.

salzs. Chinolin die Gruppe $-H_2C-NCl-$ annehmen müsse, eine Annahme, welche mit der jetzt herrschenden Ansicht über die Constitution des Chinolins nicht in Einklang zu bringen sei. Um dieses dennoch zu erreichen, läfst A. Krakau (1) nun das Benzylchlorid erst an den fünfwerthigen Stickstoff sich anlagern und dann die Benzylgruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff wandern, während ein Wasserstoffatom den Weg in entgegengesetzter Richtung einschlagen mufs; die Identität von Benzylchloridchinolin und Benzylchinolinchlorhydrat ist alsdann, nach Ihm, auch mit der üblichen Chinolinformel klargelegt!

Zd. H. Skraup (2) veröffentlicht Seine Synthese von *Chinolin* und *homologen* Verbindungen ausführlicher (3). Zur Gewinnung von Chinolin empfiehlt es sich, ein Gemenge von Nitrobenzol (24 Thln.), Anilin (38 Thln.), Glycerin (120 Thln.), englische Schwefelsäure (100 Thln.) 2 bis 3 Stunden am Rückflufskühler auf dem Sandbade, anfangs sehr vorsichtig, zu erhitzen. Nachdem dann im Dampfstrome das Nitrobenzol entfernt ist, setzt man die Base durch Natron in Freiheit, um sie entweder in Aether aufzunehmen, oder auch mit Wasserdampf überzudestilliren. Das derartig gewonnene Chinolin ist mit dem aus Cinchonin völlig identisch. — *Chinolinchloroplatinat* löst sich bei 11° in circa 1300 Thln. Wasser. — Die Angaben Hoogewerff's und van Dorp's (4) über die Oxydation von Chinolin (10 Thln.) mit Kaliumpermanganat (87 Thln.) bestätigt Skraup; das *chinolins. Kalium*, $C_7H_3K_2NO_4 + 2H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, bei 120° wasserfreien Nädelchen; das *saure Salz*, $C_7H_4KNO_4 + 2H_2O$, glänzende trikline [(001), (100), (110); 010 : 001 = 73°50′; 100 : 010 = 69°40′; 100 : 001 = 56°0′] Prismen oder rhombische Tafeln, schmilzt bei 230 bis 240° und zerfällt dabei in Kohlensäure und *nicotins.* Kalium. — Aus Ortho- und Paratoluol und den entsprechenden Toluidinen erhielt Skraup nach der oben angeführten Vorschrift zwei neue Lepidine, die Er *Toluchinoline* nennt. — *o-Toluchinolin*, $C_{10}H_9N$, besteht aus einer schweren, gelblichen, lichtbrechenden

(1) Ber. 1881, 596. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 83, 434; Monatsh. f. Chem. 1881, 139. — (3) JB. f. 1880, 946. — (4) JB. f. 1879, 784.

Flüssigkeit, die sich kaum in Wasser löst, sich an Licht und Luft dunkler färbt und brennend schmeckt. o-Toluchinolin siedet unter 751,3 mm Druck bei 247,3 bis 248,3° (corr.); es besitzt die Dichte 1,0852 bei 0°, 1,0734 bei 20°, 1,0586 bei 50°. In einem Gemisch fester Kohlensäure mit Aether erstarrt es nicht. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N)_2H_2Cl_6Pt$, $2H_2O$, besteht aus orangegelben, schwer löslichen Prismen; das *saure Sulfat*, $C_{10}H_9N$, H_2SO_4, gewinnt man beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelsäure in weifsen Prismen; das sehr leicht lösliche, in grofsen Prismen krystallisirende *salzs.* Salz, $C_{10}H_9N$, HCl, $2^1/_2 H_2O$, verflüchtigt sich zum Theil schon bei 105°; das *Pikrat*, $C_{10}H_9N$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, schwefelgelbe Blättchen, schmilzt bei 200°. Mit Jodmethyl verbindet sich die Base bei 100° zu *Jodmethyltoluchinolin*, $C_{10}H_9N$, CH_3J, welches sich mit Alkalien zu einem farblosen Oele umsetzt. — Durch Kaliumpermanganat wird o-Toluchinolin zu Oxalsäure und *Chinolinsäure* (siehe oben) oxydirt. — *p-Toluchinolin*, $C_{10}H_9N$, ist ein gelbliches, gegen Licht empfindliches, eigenthümlich fliederartig riechendes Oel; bei 745 mm Druck siedet es bei 257,4 bis 258,6°; seine Dichte ist 1,0815 bei 0°, 1,0681 bei 20°, 1,0560 bei 50°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_9N)_2PtCl_6H_2$, $2H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in feinen Prismen; das saure *Sulfat* enthält 1 Mol. Wasser, das *salzs. Salz*, $C_{10}H_9N$, HCl, $^1/_2H_2O$, besteht aus feinen Nadeln, das *Pikrat*, $C_{10}H_9N$, $C_6H_3N_3O_7$, (Schmelzpunkt 229°) aus einem gelben krystallinischen Pulver; die Jodmethylverbindung $C_{10}H_9NCH_3J$ bildet gelbliche zarte Prismen. Von Chromsäure wird p-Toluchinolin schwer angegriffen; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es gleichfalls *Chinolinsäure*. — *α-Naphtochinolin*, $C_{13}H_9N$, aus α-Nitronaphtalin (14 Thln.), α-Naphtylamin (30 Thln.), Glycerin (80 Thln.) und englischer Schwefelsäure (10 Thln.) durch 5- bis 6stündiges Erhitzen am Rückflufskühler gewonnen, wird nach einmaliger Destillation, am besten durch Ueberführen in das saure Sulfat gereinigt. Es besteht aus blendend weifsen, in Aether, Benzol, Alkohol u. s. w. ziemlich leicht löslichen Prismen, die, fast geschmacklos, einen eigenthümlichen Geruch be-

sitzen. Es schmilzt bei 50° und siedet bei circa 251° (747 mm Druck); Oxydationsmittel greifen es nur äußerst schwierig an. Das *Chloroplatinat*, $PtCl_6H_2(C_{13}H_9N)_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag; das *saure Sulfat*, $SO_4H_2C_{13}H_9N$, besteht aus gelblichen Prismen, das *salzs. Salz* aus feinen Nadeln, das *Pikrat* aus mikroskopischen wasserfreien Prismen.

A. Schlosser und Zd. H. Skraup (1) haben obige Versuche auf aromatische Säuren ausgedehnt. 18 Thle. Nitrobenzoësäure, 30 Thle. Amidobenzoësäure, 50 Thle. Glycerin und 40 Thle. englischer Schwefelsäure wurden circa 5 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt; dann versetzten Sie die Masse mit Wasser und Baryt, entfernten den Ueberschuſs des letzteren durch Kohlensäure und schieden aus der Lösung die neuen Säuren als Silbersalze ab; diese, nach möglichst schnellem Filtriren und Auswaschen, zersetzt man entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch Salzsäure. *m-Chinolinbenzcarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_2$, wird durch Sublimation als weiſses krystallinisches Pulver erhalten; sie schmilzt über 360°, löst sich nicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol nnd Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. In der Lösung ihres Ammonsalzes bringt Silbernitrat einen weiſsen Niederschlag der Zusammensetzung $C_{10}H_6AgNO_2 + 2 H_2O$ hervor; das *Calciumsalz*, wahrscheinlich $2 (C_{10}H_6NO_2)_2Ca + C_{10}H_7NO_2 + 6 H_2O$, krystallisirt in Nadeln; das *Kupfersalz*, $C_{10}H_6NO_2CuOH + 2 H_2O$, scheidet sich grün, amorph ab und verwandelt sich dann in blauviolette Blättchen; das Kobaltsalz bildet rosarothe Prismen; Eisenoxydsalze geben gelbe, Nickel- und Eisenoxydulsalze grüne, Dichromate gelbe Niederschläge. Das *Chloroplatinat*, $PtCl_6H_2(C_{10}H_7NO_2)_2$, besteht aus mikroskopischen Blättchen; das *salzs. Salz*, $C_{10}H_7NO_2HCl$, $1^1/_2 H_2O$, aus farblosen Nadeln, die an Wasser Säure abgeben; in absolutem Alkohol löst sich das Salz unsersetzt. — *p-Chinolinbenzcarbonsäure* scheidet sich zum Theil aus dem Product der Reaction in Krystallen ab. Sie sublimirt in Prismen, sintert bei 260° und schmilzt bei 291 bis 292°. Die Lösung ihres Am-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 470; Monatsh. f. Chem. 1881, 518.

moniaksalzes giebt mit Silbernitrat einen weifsen, mit Kobaltnitrat einen röthlichen, flockigen, mit Kupferacetat einen grünblauen, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen, mit Eisenvitriol einen grünlichen Niederschlag. Kaliumchromat und Baryumchlorid veranlassen Abscheidung von Krystallen. Die Zusammensetzung des *Silbersalzes* ist durch $C_{10}H_6NO_2Ag$, die des *Kupfersalzes* durch $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$ ausgedrückt; das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca+2H_2O$, besteht aus dünnen Prismen, die *Salzsäureverbindung* aus weichen Nadeln oder aus einem Krystallpulver der Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_2HCl + H_2O$. Das *Chloroplatinat* krystallisirt in Nadeln oder Blättern und ist wasserfrei. — Zur Darstellung der *o-Chinolinbenzcarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_2$, erhitzt man 15 Thle. Amidosäure, 9 Thle. Nitrosäure, 20 Thle. Glycerin und 25 Thle. Schwefelsäure 3 Stunden hindurch, fällt aus dem mit Wasser vermischten Producte die Schwefelsäure durch Chlorbaryum genau aus und dampft das Filtrat ein. Nach einiger Zeit setzen sich schwachgelbliche Prismen von $C_{10}H_7NO_2 . HCl$ ab, aus deren wässeriger Lösung sich glänzende Krystalle von $(C_{10}H_7NO_2)_2HCl$ abscheiden [triklin nach v. Lang; 100 : 001 = 75°50; 010 : 001 = 68°12′; 100 : 010 = 86°5]. Die Säure, aus dem salzs. Salz durch Ammoniak abzuscheiden, besteht aus weichen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 186 bis 187,5°; sie sublimirt fast unzersetzt. Die Lösung ihres Ammonsalzes färbt sich mit Eisenvitriol dunkelpurpurn; unter gleichzeitiger Entfärbung scheidet sich dann ein purpurrothes oder braunes Pulver ab. Das *Chloroplatinat*, feine Nadeln oder Körner, ist wasserfrei; das *Silbersalz* gleichfalls; das *Kupfersalz* scheint 3½ Mol. Wasser zu enthalten; das *Calciumsalz*, $2(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + C_{10}H_7NO_2$, krystallisirt in kleinen Nadeln. — m-Nitrobenzoësäure, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure lieferten Chinolin und m-Chinolinbenzcarbonsäure. — Beim Erhitzen mit Aetzkalk geben die beschriebenen Chinolinbenzcarbonsäuren Chinolin. — Als allgemeine Gleichung für die Bildung von Chinolinderivaten und von *Chinolin* selbst auf die angegebene Weise, stellen Schlos-

ser und Skraup die folgende auf, in welcher X Wasserstoff oder einen einwerthigen Atomcomplex bedeuten soll : $C_6H_4XNO_2 + 2C_6H_4XNH_2 + 3C_3H_8O_3 = 3C_9H_6XN + 11H_2O$.

Nach W. La Coste (1) entstehen *Monobromchinolin* C_9H_6BrN und *Dibromchinolin* $C_9H_5Br_2N$ neben Tribromchinolin (2) und höher bromirten Substanzen beim Erhitzen einer concentrirten wässerigen Lösung von salzs. *Chinolin* mit *Brom* (gleiche Mol.) auf etwa 180°. Beim Erwärmen des Productes mit Wasser und verdünnter Salzsäure gehen Chinolin-, Brom-, Dibrom- und ein geringerer Theil Tribromchinolin in Lösung, während die gröfsere Menge des letzteren mit höher gebromten Verbindungen krystallinisch hinterbleibt. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdünnen derselben mit Wasser Tribrom- und etwas Dibromchinolin aus. An Aether giebt danach die Flüssigkeit die Hauptmenge des Dibromchinolins ab; Monobromchinolin und Chinolin fällt man aus der salzs. Lösung durch Natron und erhitzt sie dann mit Weinsäurelösung, wobei nur das Chinolin unter Bildung eines in kaltem Wasser schwer löslichen Salzes in Lösung geht. — *Monobromchinolin* ist ein gelbliches, chinolinartig riechendes Oel, welches bei 270° siedet. Das *salzs. Salz* krystallisirt in leicht löslichen, anscheinend monoklinen Säulen. Mit Jodmethyl verbindet sich die Base zu *Jodmethylbromchinolin*, $C_9H_6BrN.CH_3J$, welches aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt. *Monobromchinolinchloroplatinat*, $(C_9H_6BrN, HCl)_2PtCl_4$, bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche orangerothe Nadeln. — *Dibromchinolin*, eine schwache Base, wird aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Essigsäure oder verdünnter Salzsäure in grofsen glänzenden Krystallen erhalten, die bei 124 bis 126° schmelzen. Dibromchinolin ist unzersetzt flüchtig; in alkoholisch-salzs. Lösung giebt es mit Platinchlorid einen hellgelben, metallglänzenden Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser in Dibromchinolin und Platinchlorid zerlegt.

(1) Ber. 1881, 915. — (2) JB. f. 1869, 707.

K. Bedall und O. Fischer (1) haben aus *Chinolinsulfosäure* (2) *Oxychinolin* C_9H_6NOH durch Schmelzen mit Natronhydrat (2 bis 3 Thle. und 0,5 bis 0,75 Thle. Wasser) dargestellt; dasselbe ist nach Ihnen identisch mit dem von Weidel und Cobenzl aus Sulfocinchoninsäure erhaltenen *α-Chinophenol* (3). Die Schmelze der gepulverten Chinolinsulfosäure mit Aetznatron besitzt eine gelbgrüne Farbe; das Erhitzen wird unterbrochen, sobald Chinolindämpfe auftreten. Dann löst man die Schmelze in Salzsäure, übersättigt die Lösung mit Natriumcarbonat und destillirt das Phenol im Dampfstrom über. Unrein besitzt es einen an Saffran erinnernden Geruch, im reinen Zustande riecht es phenolartig. Es destillirt unzersetzt und sublimirt in langen Nadeln, für welche Bedall und Fischer den Schmelzpunkt 75 bis 76° angeben. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in Prismen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7NO, HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$, besteht aus hellgelben seideglänzenden Nadeln, die sich in heifsem Wasser schwer, in kaltem leicht lösen. Die *Benzoyl*verbindung $C_9H_6NOCOC_6H_5$, harte glänzende Krystalle, schmilzt bei 118 bis 120° und ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich. — *Dibromoxychinolin* $C_9H_5Br_2NO$ scheidet sich beim Vermischen von wässeriger oder salzs. Oxychinolinlösung mit überschüssigem Bromwasser als weifser flockiger Niederschlag ab, der durch schweflige Säure von überschüssigem Brom befreit und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man strahlig gruppirte, weifse, glänzende Nadeln, die bei 193 bis 195° schmelzen und sich in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Wasser, verdünnter Salzsäure und Ligroïn schwer lösen. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich die Verbindung ohne verändert zu werden; auch gegen Natronlauge ist dieselbe sehr beständig. Wird die nicht ganz reine, vorzüglich die noch schweflige Säure enthaltende Substanz aus Alkohol umkrystallisirt, so bilden sich rothe Zersetzungsproducte. — Concentrirte Salpetersäure greift das

(1) Ber. 1881, 442, 1366, 2570. — (2) Sulfochinolinsäure, Lubavin, JB. f. 1869, 708. — (3) Dieser JB. : weiter unten.

Chinophenol lebhaft an, wahrscheinlich unter Bildung von *Dinitrochinophenol* (*Dinitrooxychinolin*); die entsprechende Natriumverbindung krystallisirt in goldglänzenden Nadeln. — Durch Zinn und Salzsäure wird Oxychinolin sehr leicht zu *Oxychinolintetrahydrür* $C_9H_{11}NO$ reducirt, welches bei 121 bis 122° schmilzt, aus Aether in Nadeln oder Prismen, aus Benzol in Blättchen oder langen Prismen krystallisirt, geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und welches aus dem Zinnchloriddoppelsalze durch Soda in glänzenden Blättchen sich abscheiden läfst. In heifsem Wasser, in Alkohol und Benzol löst sich das Tetrahydrür leicht, in Ligroïn schwer; von Chromsäuremischung wird es lebhaft angegriffen, durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung dunkelrothbraun gefärbt. Das *Zinnchloriddoppelsalz* scheidet sich beim Einengen seiner Lösung in glänzenden Blättchen oder in strahlig vereinigten Prismen aus. *Nitrosoxychinolintetrahydrür*, $C_9H_9(OH)N.NO$, krystallisirt aus Petroleumäther in schwach gelben, dreieckig zugespitzten glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 67 bis 68°. In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung eines braunrothen Farbstoffes; in Wasser ist es mit schwach gelber Farbe, in verdünnten ätzenden Alkalien sehr leicht löslich. Durch Zink und Eisessig wird aus ihm Chinophenoltetrahydrür zurückgebildet, woraus hervorgeht, dafs die Nitrosogruppe am Stickstoffatome steht und dafs das Tetrahydrür eine secundäre Base ist. — *α-Methoxychinolin* (*α-Chinanisol*), $C_9H_6N(OCH_3)$, entsteht beim Erhitzen einer Holzgeistlösung gleicher Moleküle Chinophenol, Jodmethyl und Aetzkali am Rückflufskühler. Nach dem Abdestilliren des Holzgeistes entzieht man der mit Natron übersättigten Lösung das Chinanisol durch Aether; in der alkalischen Flüssigkeit bleiben Chinophenol und wahrscheinlich Jodmethyl-Chinanisol. Das Chinanisol ist ein gelbes, unzersetzt destillirbares, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Oel, welches brennenden Geschmack, schwachen Geruch, schwach röthlichblaue Fluorescenz und stark basische Eigenschaften besitzt. Seine *Salze* krystallisiren gut. Das *salzs.* Salz, $C_{10}H_9NO,HCl$, ist sehr

hygroskopisch und sublimirt unzersetzt; aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Aetherzusatz in dicken Prismen ab. Das *Pikrat*, $C_{10}H_9NO$, $C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln oder Blättchen; das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9NO)_2PtCl_6H_2$, bildet lange gelbe Nadeln, die sich in Alkohol schwer lösen. *α-Methoxychinolintetrahydrür (α-Hydrochinanisol)* ist ein süfslich riechendes, in Wasser merklich lösliches Oel, dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine rothe, beim Erhitzen wieder verschwindende Färbung giebt; ähnlich verhält sich ihr *Sulfat* gegen Kaliumdichromat. Das *Zinndoppelsalz* ist siemlich schwer löslich; anfangs scheidet es sich ölförmig ab; allmählich erstarrt es zu prismatischen Krystallen. Das *salzs. Salz* $C_{10}H_{13}NO$, HCl krystallisirt aus Alkohol nach Zusatz von Aether in dicken farblosen Prismen; das in Wasser schwer lösliche *Pikrat* läfst sich aus Alkohol in feinen, feder- oder sternförmig gruppirten Nadeln erhalten. Das in Alkohol und heifsem Wasser leicht lösliche *Chloroplatinat* besteht aus feinen Nadeln, deren wässerige Lösung sich beim Kochen roth färbt. Das *Nitrosoderivat* wird als öliger, nach und nach erstarrender Niederschlag erhalten; aus Ligroïn (unter Zusatz von Thierkohle) krystallisirt es in flachen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 80°. Es giebt die Liebermann'sche Farbenreaction und färbt sich mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure carminroth; aus der Lösung scheiden Alkalien eine braunrothe Base ab. Mit Diazokörpern giebt die Nitrosoverbindung Azofarbstoffe, die denen des Naphtalins ähnlich sind. — *Amidochinolin*, $C_9H_8N_2$, bildet sich bei zweistündigem Erhitzen von Chinophenol mit Chorzinkammoniak (2 Thln.) auf 180°. Es krystallisirt in schmalen Blättchen, die bei 66 bis 67° schmelzen, mit Wassernämpfen ist es flüchtig; seine Salze sind gelb. Es kann auch aus Chinolin direct durch successives Nitriren und Amidiren gewonnen werden. — *Cyanchinolin*, $C_9H_6N.CN$, entsteht neben einer sehr hoch siedenden Verbindung beim Erhitzen von chinolinsulfos. Natron (7 Thle.) mit Cyankalium (2 Thle.). Gleichzeitig entstehen auch Cyanammonium, Ammoniumcarbonat und Chinolin. Das Nitril krystallisirt aus Ligroïn

in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88°; es ist in heifsem Wasser, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Beim Verseifen liefert es die von Skraup und Schlosser beschriebene *Chinolinbenzcarbonsäure* (vgl. S. 912).

L. Berend (1) stellte *Bromäthylchinolinbromid*, $C_9H_7NBr C_2H_5Br$, durch Erwärmen von *Chinolin* mit *Aethylenbromid* auf 75 bis 80° im geschlossenen Rohr dar. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in derben gelblichen Nadeln; durch Chlorsilber wird sie in wässeriger Lösung in *Chloräthylchinolinbromid* verwandelt, dessen krystallisirendes *Platinsalz* die Formel $(C_9H_7NBrC_2H_5Cl)_2PtCl_4$ besitzt.

J. Donath (2) bringt im Verfolg Seiner Untersuchung über die *physiologische Wirkung* des *Chinolins* (dieser JB.: Thierchemie) neue Beweise für die antipyretische und antiseptische Brauchbarkeit dieser Base. Die Alkoholgährung vermag sie, auch in 5procentiger Lösung, nicht aufzuhalten, ebensowenig wie das Chinin in 2procentiger. — Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt, dafs Chinolin auch in gröfseren Dosen, z. B. täglich 1 bis 2 g, ohne Schaden innerlich genommen werden kann. Im Harn erscheint das Chinolin nicht wieder. — Auf die Empfindlichkeitsbestimmungen von Chinolinreactionen sei verwiesen, da die Resultate nur für ganz bestimmte Verhältnisse gültig sind.

Ein Aufsatz von Hofmann und Schrölensack (3) giebt einen Ueberblick über das bezüglich der *physiologischen Wirkungen* des *Chinolins* Bekannte und ferner Vorschriften für die Bestimmung des *weins. Chinolins*. Dem letzteren, so wie es von Hofmann und Schrölensack in den Handel gebracht wird, kommt nach G. Friese (4) die Formel $3\,C_9H_7N, 4\,C_4H_6O_6$ zu. Das käufliche *salicyls. Chinolin* $C_9H_7N, C_7H_6O_3$ ist ein röthlichgrau gefärbtes Pulver. Reines *Chinolin siedet* nach Friese bei 230,3 bis 233° (corr. 235,65°).

W. Königs (5) erhielt bei der Reduction von *Chinolin* (6)

(1) Ber. 1881, 1349. — (2) Ber. 1881, 1769; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 317. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. **20**, 901. — (4) Ber. 1881, 2805. — (5) Ber. 1881, 98. — (6) JB. f. 1880, 946.

ıit Zinkstaub und Ammoniak dieselbe Base $C_{18}H_{18}N$, welche ›ei der Behandlung von Chinolin mit Zinkstaub und Eisessig ntsteht (1). Höchst wahrscheinlich bildet sich dieses *Tetraydrodichinolin* auch als Hauptproduct bei der Reduction von :ochendem alkoholischem Chinolin mit Natriumamalgam, neben inem *Tetrahydrochinolin* $C_9H_{11}N$. — Das *Tetrahydrodichinolin*, in weifses amorphes Pulver, besitzt die Eigenschaften einer chwachen Base; aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Vasser und durch essigs. Natron wieder abgeschieden. Es ist .icht ohne Zersetzung flüchtig und liefert keine krystallisirenden)erivate. Mit Kaliumnitrit giebt es eine gelbe Fällung von Jitrosoproduct; durch Jodmethylmethylalkohol wird es bei 130 ›is 140° kaum angegriffen. Wahrscheinlich ist diese Base mit :er von Baeyer (2) aus Dichlorchinolin durch Natriumamalgam ;ewonnenen Substanz identisch. — *Tetrahydrochinolin*, $C_9H_{11}N$, st bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; beim Abkühlen erstarrt es zu farblosen Krystallen. Es siedet bei 240°, ist in Vasser löslicher wie Chinolin und ist eine stärkere Base wie las Tetrahydrodichinolin. Durch Oxydationsmittel wird es sehr eicht, wahrscheinlich unter Rückbildung von Chinolin, ange;riffen. Salpetrige Säure führt das Tetrahydrochinolin in ein)el über, welches von verdünnten Säuren nicht gelöst wird.)urch Essigsäureanhydrid und essigs. Natron entsteht aus ihm ›benfalls ein Oel, welches basische Eigenschaften nicht besitzt.)as Tetrahydrochinolin scheint demnach eine secundäre Base u sein und wahrscheinlich ist es mit dem von Wischne;radsky durch Zinn und Salzsäure aus Chinolin erhaltenen 'etrahydrochinolin identisch (3). — Durch alkoholisches Kali rird *Cinchoninchlorid*, $C_{19}H_{21}N_2Cl$, in eine krystallisirende *Base* $C_{19}H_{20}N_2$ übergeführt. — Aus *Lepidin* (lepidinhaltigem Chinolin) ntsteht bei der *Oxydation* mit Kaliumpermanganat bei 40 ›is 50° (4) *Picolindicarbonsäure*, $C_8H_7NO_4$. Die in kaltem Vasser schwer, in heifsem leichter lösliche Säure krystallisirt in

(1) JB. f. 1879, 806 f. — (2) JB. f. 1879, 783. — (3) JB. f. 1880, 948. — 4) Vgl. JB. f. 1879, 784; die dort erwähnte Pyridindicarbonsäure erwies ich als Picolindicarbonsäure.

glänzend weifsen rhombischen Krystallen, die bei 186° unter Zersetzung schmelzen; bei vorsichtigem Erhitzen läfst sich die Säure sublimiren. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid gelb; das *Kupfersalz* besteht aus einem lichtblauen, das *Silbersalz* $C_8H_5Ag_2NO_4$ aus einem weifsen flockigen Niederschlag.

Nach A. Claus und P. Himmelmann (1) bilden sich bei der *Reduction* des *Chinolins* in wässeriger Lösung durch Natriumamalgam in der Kälte zwei feste krystallisirende Verbindungen; die eine ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und schmilzt bei 129°; die andere, flüchtige, besitzt den Schmelzpunkt 76°.

F. R. Japp und C. C. Graham (2) haben beim mehrstündigen Erhitzen gleicher Volume von *Chinolin* und *Benzoylchlorid* auf 240 bis 250° neben harzigen Materien eine neue Base erhalten, welche Sie *Dichinolylin* (3), $C_{18}H_{12}N_2$, nennen. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 191°, welche sich in kaltem Alkohol und in Aether nur wenig, in Chloroform und heifsem Benzol leichter lösen. Die *Salze* dieser schwachen Base werden durch Wasser vollständig zersetzt; das *Chloroplatinat* hat die Formel $C_{18}H_{12}N_2$, $PtCl_6H_2$; auch die anderen Salze sind zweisäurig. Durch Jodmethyl wird, bis 150°, das Dichinolylin nicht angegriffen.

C. G. Williams (4) beschreibt die Einwirkung von *Natrium* und von 10procentigem *Natriumamalgam* auf *Chinolin* (aus dem chroms. Salze dargestellt) ausführlicher (5). Bei beiden Reactionen, bei letzterer allerdings nur in geringerem Mafse, bildet sich *Dichinolin*, von dem überdiefs ein Platinsalz constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden konnte. Bei Anwendung von Natrium lassen sich aus den Mutterlaugen des salzs. Dichinolins durch Platinchlorid Chloroplatinate abscheiden,

(1) Ber. 1881, 339. — (2) Chem. Soc. J. **39**, 174. — (3) *β-Dichinolin*, vgl. S. 923. — (4) Chem. News **43**, 145; Lond. R. Soc. Proc. **31**, 536; Chem. Centr. 1881, 313. — (5) JB. f. 1878, 891.

die zwischen 22,6 und 28,6 Proc. Platin, aber wohl alle als basischen Bestandtheil $C_{18}H_{14}N_2$ enthalten. — Mit Natriumamalgam bereits behandeltes aber unangegriffen gebliebenes Chinolin liefert bei erneutem Erwärmen mit Natriumamalgam neben sehr geringen Mengen Dichinolin eine feste *Base*, welche wahrscheinlich mit Dichinolin *isomer* ist. Auch aus ihr konnte Williams einheitliche Platinsalze nicht gewinnen. Vgl. den folgenden Artikel.

A. Claus und H. du Mesnil (1) erkannten in der Base, welche Claus und Bottler durch *Erhitzen* von *salzs. Chinolin* erhalten haben (2), das von Williams aus Chinolin mit Natriumamalgam in allerdings sehr unreinem Zustande dargestellte isomere *Dichinolin* (3). Zu seiner Darstellung erhitzt man salzs. Chinolin, mit oder ohne Zusatz von Anilin oder Chinolin, 6 bis 8 Stunden auf 180 bis 200°; den salzs. Auszug der Schmelze übersättigt man mit Natron und treibt die flüchtigen Basen im Dampfstrome ab. Die zurückbleibende bröcklige rothe Masse wird nun wiederum in Salzsäure aufgenommen; bei fractionirter Fällung mit Natron gewinnt man jetzt — Verunreinigungen scheiden sich zuerst aus — das Dichinolin als hellgelben krystallinischen Niederschlag. Seine Formel ist $C_{18}H_{14}N_2$; es schmilzt bei 114°; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in hellgelben Nadeln; in Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform; beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt es jedoch harzartig. Zu seiner Reinigung kann auch die salpeters. Lösung vom Rohdichinolin zur Trockne verdampft werden; der Niederschlag, den Ammoniak in der wässerigen Lösung des Rückstandes erzeugt, liefert beim Umkrystallisiren ein reines Product. Krystallisirte Salze liefsen sich vom Dichinolin nicht darstellen, mit Ausnahme eines *Chloroplatinats*, $(C_{18}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4$, welches sich bei fractionirter Fällung einer alkoholisch-salzs. Lösung der Base mit Platinchlorid als mikrokrystallinischer gelber Niederschlag absetzt. Dasselbe Dichinolin konnte nach der Williams'schen Methode

(1) Ber. 1881, 1939. — (2) Ber. 1881, 82. — (3) Vgl. S. 920.

gewonnen werden. Bei der Oxydation entsteht aus ihm wahrscheinlich eine *Dipyridintetracarbonsäure*, $C_{10}H_6N(CO_2H)_4$, welche aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisirt.

H. Weidel (1) beschreibt ein *α-Dichinolin*, $C_{18}H_{12}N_2$, welches weder mit der von Japp und Graham dargestellten Verbindung, noch mit derjenigen identisch ist, welche Williams und Claus erhalten haben (vgl. S. 920 f.). Entwässertes *Chinolin* (110 Thle.) wird mit *Natrium* (15 Thln.) 2 bis 3 Stunden im Oelbade auf 192° erhitzt. Unter lebhafter Reaction, aber ohne daſs sich Gase entwickeln, färbt sich die Masse dunkelviolettbraun und wird schlieſslich halbfest. Sie wird nun mit heiſsem Benzol extrahirt; die Benzollösung schüttelt man mehrmals mit Wasser aus und unterwirft sie dann der Destillation im Wasserstoffstrom, wenn die Temperatur 360° erreicht hat. — Ueber 360° — bis dahin geht wesentlich Chinolin über — destillirt Dichinolin gemengt mit einem nicht erstarrenden Oel. Das letztere entfernt man durch Waschen der Masse mit Alkohol und führt das zurückbleibende Dichinolin in das salzs. Salz über, welches durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wird. α-Dichinolin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, fast farblosen Blättchen und Nadeln, welche nach Břzina monoklin sind. [a : b : c = 1,37 : 1 : 1,32; β = 109°58'; beobachtete Formen : (001) ($\bar{2}$01) (110)]. In Wasser ist es nicht löslich; in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. löst es sich ziemlich gut. Es schmilzt bei 175,5° und sublimirt und destillirt (über 466°) fast unzersetzt. Die sublimirte Verbindung schmilzt bei 176 bis 177°. Die Dichte dieser Base (im Schwefeldampf unter vermindertem Druck bestimmt) entspricht der Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Das *Sulfat*, $C_{18}H_{12}N_2 . H_2SO_4 . H_2O$, ist in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich, schmeckt pfefferartig beiſsend und färbt sich am Licht gelblich; das *salzs. Salz*, $C_{18}H_{12}N_2 . 2 HCl . 4 H_2O$, krystallisirt in asbestähnlichen Nadeln und geht bei 100° in das Salz $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$ über. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{12}N_2 . 2 HCl . PtCl_4 . H_2O$, und das *Goldchloridsalz*, $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 443; Monatsh. f. Chem. 1881, 491.

$AuCl_3 . 2 H_2O$, sind beide sehr schwer löslich; das erstere wird erst bei 195° wasserfrei. — *Jodmethyl-α-Dichonilin*, $C_{18}H_{12}N_2CH_3J$, bildet sich sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 280 bis 286°. — Von Oxydationsmitteln wird α-Dichinolin nur sehr schwer angegriffen. — Die Verbindung, welche bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk neben Chinolin entsteht und welche Königs für einen carbazolartigen Körper hielt (1), ist nach Weidel *β-Dichinolin.* Dasselbe schmilzt bei 192,5° und krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen (nach v. Lang; beobachtet : 001, 101, 100, 010; 001 : $\bar{1}$00 = 23° approx.; $\bar{1}$01 : $\bar{1}$00 = 84°3 approx.). Mit ihm ist wohl die von Japp und Graham beschriebene Substanz identisch. — Mit concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid 3 bis 4 Stunden auf 170° erhitzt, liefert α-Dichinolin eine *Sulfosäure*, die schon beim Verdünnen des Productes mit Wasser krystallisirt. Das *α-dichinolindisulfos. Kalium*, $C_{18}H_{10}(SO_3K_2)N_2 . 5 H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in anscheinend prismatischen Nadeln. Beim Verschmelzen desselben mit Kali bildet sich wahrscheinlich ein *Dioxydichinolin*. — Die neben α-Dichinolin aus Chinolin entstehenden Verbindungen sind sehr zersetzlich und wurden nicht näher untersucht.

O. Döbner und W. v. Miller (2) erhielten eine chinolinähnliche *Base* $C_{10}H_9N$, vielleicht ein *Methylchinolin*, durch Erhitzen entweder von *Aethylenalkohol* (30 Thln.), *Anilin* (14 Thln.), *Nitrobenzol* (14 Thln.) und conc. *Schwefelsäure* (38 Thln.), oder von *Paraldehyd* (40 Thln.), *Anilin* (40 Thln.), *Nitrobenzol* und conc. *Schwefelsäure* (100 Thln.). Die Base, nach der auf Seite 911 angegebenen Methode gereinigt, ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel, welches bei 238 bis 239° siedet und einen an Chinolin erinnernden Geruch besitzt. Von den sehr leicht löslichen Salzen zeichnet sich das Chromat durch seine Krystallisationsfähigkeit aus. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9N . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in orangerothen wasserfreien Nadeln.

(1) JB. f. 1879, 806. — (2) Ber. 1881, 2812.

O. R. Jackson (1) empfiehlt, zur Darstellung von *Methylphenäthylketon* (2) $CH_3COC_2H_4C_6H_5$ hydrozimmtsauren Kalk mit der doppelten Menge essigsaurem Kalk zu destilliren. Wenn das Keton bei 15⁰ mit rauchender Salpetersäure behandelt und das entstehende Product durch Zink und Ammoniak reducirt wird, so bildet sich *Tetrahydromethylchinolin*, C_6H_4[-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-NH-], ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei 243 bis 246⁰ (Thermometer im Dampf, 699 mm Barometer) siedendes Oel von süfslichem Geruch. Das *salzsaure* Salz dieser Base ist in Wasser wenig löslich; aus Alkohol wird es durch Aether in weifsen Krystallen abgeschieden. Das *Chloroplatinat* fällt aus conc. Lösungen in Oeltropfen, die nach und nach erstarren. Durch alkalisches Kaliumpermanganat wird die Base schnell oxydirt; auch von Natriumnitrit wird sie leicht angegriffen.

Nach A. W. Hofmann (3) siedet *Methylpiperidin*, $C_5H_{10}NCH_3$, bei 107⁰ und wird am besten auf folgende Weise dargestellt. Piperidin wird zuerst in *Jodäthylpiperidin*, dann in *Aethylpiperidin* (4) (Siedepunkt 128⁰) übergeführt und dieses wiederum in *Methyläthylpiperylammoniumjodid*, welches sich unter ungemein lebhafter Reaction durch Vereinigung von Aethylpiperidin und Jodmethyl bildet. Das entsprechende *Hydroxyd* zerfällt bei der Destillation in Wasser, Aethylen und *Methylpiperidin* : $(C_5H_{10})(CH_3)(C_2H_5)NOH = (C_5H_{10})NCH_3 + H_2O + C_2H_4$. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Methylpiperidin, gleichfalls sehr lebhaft, zu *Dimethylpiperylammoniumjodid*, welches durch absoluten Alkohol von den gleichzeitig entstandenen und löslicheren jodwasserstoffsauren Salzen des Piperidins und Methylpiperidins getrennt werden kann. Das *Hydroxyd* zerfällt bei der Destillation in Wasser und *Dimethylpiperidin*, $C_7H_{15}N[C_7H_{16}NOH = H_2O + C_7H_{15}N]$. Das letztere, welches

(1) Ber. 1881, 889; vgl. JB. f. 1880, 587, 590. — (2) JB. f. 1874, 567. — (3) Ber. 1880, 494, 659; Compt. rend. **92**, 946, 985; vgl. JB. f. 1879, 406; Berl. Acad. Ber. 1881, 285, 288. — (4) Neben Aethylpiperidin entsteht auch *Diäthylpiperylammoniumjodid*, welches durch Natronlauge nicht angegriffen wird.

durch Destillation des Jodürs mit festem Kali gewonnen
›n kann, ist eine farblose, flüssige, nach Ammoniak riechende
ɜ Base, welche bei 118⁰ siedet. Ihr *salzs. Salz* $C_7H_{15}NHCl$
beim Abdampfen der Lösung als feste weifse Krystall-
zurück; das *Chloroplatinat* konnte nur in öliger Form er-
ı werden; dagegen krystallisirt das *Goldchloridsalz*
$_3C_7H_{15}NHCl$ in allerdings sehr leicht zersetzlichen Nadeln.
Jodmethyl tritt die Base zu *Trimethylpiperylammoniumjo-*
$C_5H_9(CH_3)_3NJ$ zusammen, welches aus Alkohol in Prismen
allisirt und bei 200⁰ schmilzt und sublimirt. Aus wässeriger
ıg wird dieses Salz als schnell erstarrendes Oel abge-
len; das aus ihm durch Silberoxyd gewonnene Hydroxyd
t bei der Destillation Methylalkohol, Trimethylamin, Di-
ylpiperidin und einen Kohlenwasserstoff C_5H_8, das *Pi-*
en. Dieses siedet bei 42⁰, besitzt die der Formel entspre-
le Dampfdichte und reagirt sehr lebhaft mit Brom, unter
ng flüssiger Substitutionsproducte und eines *Piperylentetra-*
ids $C_5H_8Br_4$, einer perlmutterglänzenden krystallisirenden
anz vom Schmelzpunkt 114,5⁰. Der Kohlenwasserstoff ist
Wirkung auf ammoniakalische Kupfer- und Silbersalze. —
der Destillation mit Trimethylpiperylammoniumhydroxyd
Eisessig entstehen essigsaures Dimethylpiperidin und essig-
s Methyl. — Wird in erhitztes *Dimethylpiperidin Chlor-*
rstoff eingeleitet, so entweicht Chlormethyl, schliefslich auch
ungesättigter Kohlenwasserstoff und es hinterbleiben salz-
s Ammoniak und Methylpiperidin. Da letzteres eine ter-
Base ist, kommt nach Hofmann dem *Dimethylpiperidin*
Formel $(CH_3 . C_5H_5)$=N-CH_3 zu. Salzsaures Piperidin ist
unzersetzt destillirbar. — Hofmann hat durch besondere
ıche die Bildung von *Methylalkohol* bei der Destillation von
methylammoniumhydroxyd nachgewiesen.

A. W. Hofmann (1) stellte durch die Analyse des salz-
bromwasserstoffsauren *Coniins*, ferner durch diejenige ver-
dener Coniinderivate fest, dafs diesem Alkaloïd die Formel

(1) Ber. 1881, 705; Berl. Acad. Ber. 1881, 363.

$C_8H_{17}N$ und nicht, wie bisher allgemein angenommen, diejenige $C_8H_{15}N$ zukommt. — *Dimethylconylammoniumjodid* bildet sich neben jodwasserstoffsaurem Coniin und Methylconiin direct aus Coniin und Jodmethyl : $3(C_8H_{16})NH + 3\,CH_3J = (C_8H_{16})(CH_3)_2NJ + (C_8H_{16})CH_3NHJ + (C_8H_{16})NH_2J$ und besteht aus weifsen, in absolutem Alkohol löslichen, luftbeständigen Krystallen. Bei der Destillation mit festem Natronhydrat liefert es, ebenso wie das entsprechende Hydroxyd beim Erhitzen für sich, *Dimethylconiin*, dessen *Chloroplatinat* $2[(C_8H_{15}CH_3)CH_3NHCl]PtCl_4$ aus schwerlöslichen, schon bei der Temperatur des Wasserbades schmelzenden Nadeln besteht. — *Trimethylconylammoniumjodid* ist leicht löslich; das entsprechende *Chloroplatinat* $2[(C_8H_{15}CH_3)(CH_3)_2NCl]PtCl_4$ krystallisirt in glänzenden Blättchen. Das *Hydroxyd* spaltet sich bei der Destillation zum Theil in Dimethylconiin und Methylalkohol : $(C_8H_{15}CH_3)(CH_3)_2NOH = (C_8H_{15}CH_3)$=N-$CH_3 + CH_3OH$, zum Theil in Trimethylamin, Wasser und *Conylen* C_8H_{14} : $(C_8H_{15}CH_3)(CH_3)_2NOH = H_2O + N(CH_3)_3 + C_8H_{14}$; letzteres ist identisch mit dem von Wertheim aus dem sogenannten *Azoconydrin* (wahrscheinlich *Nitrosoconiin* $C_8H_{16}N\,.\,NO$) dargestellten Kohlenwasserstoff (1). Conylen ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; es siedet bei 125°; seine Dampfdichte entspricht der angegebenen Formel.

J. Schorm (2) empfiehlt folgende Methoden zur Darstellung reinen lichtbeständigen *Coniins*. Entweder werden die mit heifsem Wasser aufgequellten Schirlingssamen (100 Thle.) mit kohlensaurem Natron (4 Thln. in wässeriger Lösung) behandelt und dann im Dampfstrom unter drei Atmosphären Druck die flüchtigen Basen abdestillirt, oder es werden die Samen im Vacuumextracteur mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Die Destillate, welche man bei der ersten Methode erhält, dampft man zur Syrupconsistenz nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein; wird dieser Syrup mit dem doppelten Vo-

(1) JB. f. 1862, 366. — (2) Ber. 1881, 1765; Monit. scientif. [3] **11**, 981.

lumen starken Alkohols versetzt, so scheidet sich Salmiak aus, während Coniinsalz in Lösung bleibt. Diese Lösung befreit man von Alkohol und zersetzt dann den Rückstand mit Alkali; das so erhaltene Coniin nimmt man in Aether auf. Die nach der zweiten Methode gewonnenen Extracte concentrirt man im Vacuum bis zur Syrupconsistenz, fügt dann Magnesia zu und schüttelt das Coniin mit Aether aus. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das letztere die Dichte 0,886 und nimmt 25 Proc. Wasser auf; es löst sich in 90 Thln. Wasser. — *Bromwasserstoffsaures Coniin* $C_8H_{15}N$. HBr krystallisirt nach v. Zepharovich rhombisch [a : b : c = 0,8876 : 1 : 0,4218; beobachtet $\infty P \breve{\infty}$ (010), $P \bar{\infty}$ (101), ∞P (110)] und ist isomorph mit dem *salzsauren* Salz; *jodwasserstoffsaures Coniin* $C_8H_{17}N$. HJ krystallisirt in grofsen, luft- und lichtbeständigen monosymmetrischen Säulen [a : b : c = 1,2112 : 1 : 1,1532; β = 61°11′; beobachtet (100), (001), ($\bar{1}$01), (110), ($\bar{1}$10); Zwillinge nach ($\bar{1}$01)]. *Saures weinsaures Coniin* $C_8H_{17}N$. $C_4H_6O_6$. 2 H_2O besteht aus grofsen rhombischen Krystallen [a : b : c = 0,7766 : 1 : 0,5899; beobachtet : (100), (010), (011), (110), (122); Ebene der optischen Axen parallel (100)]. *Neutrales oxalsaures Coniin* $(C_8H_{17}N)_2C_2H_2O_4$ bildet warzenförmige, nicht mefsbare Krystalle (1).

Nach A. Michael (2) bildet sich *Paraconiin* beim Erhitzen von *Butylidenbromid* mit alkoholischem *Ammoniak* auf 200°. Das Paraconiin zu reduciren gelang nicht; wenigstens fehlt jede genauere Angabe über die Base, welche aus Paraconiin durch Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure entstehen soll. — Auf Speculationen über die Constitution des Coniins mufs verwiesen werden.

Nach J. Skalweit (3) beträgt das *specifische Gewicht* des *Nicotins* bei 15° 1,0111; seine Lösungen in Wasser besitzen eine noch gröfsere Dichte; dieselbe ist z. B. für eine Mischung von 100 Thln. Nicotin mit 5 Thln. Wasser 1,017, mit 20 Thln. Wasser

(1) Schorm giebt dem Coniin noch die Formel $C_8H_{15}N$. — (2) Ber. 1881, 2105. — (3) Ber. 1881, 1809.

1,030; mit 50 Thln. Wasser 1,040, mit 70 Thln. Wasser 1,033. Aehnlich verhält es sich mit *Coniin*lösungen. — Durch Destillation des Nicotins im Wasserdampfstrome wird dasselbe zum Theil unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure zersetzt (1).

A. Cahours und A. Étard (2) fanden, dafs sich beim Erhitzen von *Nicotin* (5 Thln.) mit *Selen* (1 Thl.), oder von *Nicotinselenhydrat* neben Selenammonium und harzigen Materien vorwiegend *Hydrocollidin* und *Isodipyridin* bilden (3). *Hydrocollidin* $C_8H_{13}N$ siedet bei 205°, riecht durchdringend aromatisch und schmeckt brennend; in Wasser ist es unlöslich, in der alkoholischen Lösung (4) desselben bringt Quecksilberchlorid einen weifsen, Jod einen rothbraunen Niederschlag hervor. Das *Goldchloridsalz* $C_8H_{13}N, HCl, AuCl_3$ und das *Chloroplatinat* $(C_8H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$ lassen sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren. — Bei längere Zeit hindurch fortgesetztem Sieden von Nicotin entwickelt sich kein Ammoniak. — Werden Nicotindämpfe durch ein kirschrothglühendes Rohr geleitet, so entsteht ein bei 170° siedendes *Collidin* neben grofsen Mengen theeriger Producte. Dieses Collidin polymerisirt sich ungemein leicht; da es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Nicotinsäure* liefert, halten Cahours und Étard dasselbe für ein *Propylpyridin*, $C_5H_4(C_3H_7)N$.

B. Chastaing (5) hat mehrere *Metallverbindungen* des *Morphins* dargestellt. *Morphinkalium*, $(C_{17}H_{19}NO_3)KHO + {}^1/_2 H_2O$ (6), wurde durch Verdampfen (7) einer Lösung von Morphin in Kalihydrat krystallinisch erhalten. Als Nebenproduct bildet sich hierbei *Morphinkalium-Kaliumcarbonat*, $(C_{17}H_{18}KNO_3)_2CO_3K_2 + 2 H_2O$. *Morphinbaryum*, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 BaO + 2 H_2O$, krystallisirt gleichfalls; *Morphincalcium* wurde in zwei verschiedenen Formen gewonnen.

(1) Ber. 1881, 2712 (Ausz.). — (2) Compt. rend. **92**, 1079. — (3) JB. f. 1879, 789; f. 1880, 951. — (4) Oder in den Lösungen der Salze? — (5) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 47 (Ref.). — (6) Die mitgetheilte Analyse entspricht etwas weniger schlecht der Formel $(C_{17}H_{19}NO_3)KHO + 2 H_2O$. *K.* — (7) Im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk.

E. Grimaux (1) hat eine Reihe von *Morphinäthern* durch
handeln von Morphinnatrium mit Jod-, Chlor- oder Bromäthylen
rgestellt und schlägt für diese Substanzen die Bezeichnung
deïne vor. — Giebt man zu einer Lösung von *Morphin*
Mol.) in alkoholischem Natriumäthylat (1 Mol.) *Jodmethyl*
Mol.), so bildet sich unter lebhafter Reaction *Jodmethyl-*
deïn, CH_3J, $C_{17}H_{18}NO_2(OCH_3)$, welches auch aus *Codeïn* und
dmethyl direct erhalten werden kann; es ist unlöslich in
kohol, aus siedendem Wasser scheidet es sich bei langsamem
kühlen in voluminösen, durchsichtigen, harten und wasser-
ien Krystallen ab; bei raschem Erkalten krystallisirt es in
sserhaltigen, seideglänzenden Nadeln. Wendet man eine um
Hälfte geringere Menge Jodmethyl an, so entsteht, neben
lem Jodmethylmorphin, auch eine geringe Quantität von freiem
deïn. Das so gewonnene Codeïn ist mit dem aus Opium
llständig identisch (2). — *Codäthylin*, $C_{17}H_{18}NO_2(OC_2H_5)$
1 H_2O, krystallisirt in harten, glänzenden Lamellen, die sich
35 bis 40 Thln. Wasser lösen, bei 83° schmelzen und von
ther und Alkohol sehr leicht aufgenommen werden. Die ge-
molzene Base krystallisirt beim Erkalten nicht; bei 100° färbt
sich braun. Da Jodäthyl auf Morphin weniger energisch
wirkt wie Jodmethyl, ist auch die Ausbeute an Codäthylin
trächtlicher, wie die an Codeïn. *Salzs. Codäthylin* besteht aus
nen, zu Warzen vereinigten Nadeln. Nach Versuchen von
chefontaine wirkt Codäthylin krampferzeugend. — *Di-*
läthin, $(C_{17}H_{18}NO_2 . O)_2C_2H_4$, läſst sich aus Morphinnatrium
d Aethylenbromid leicht darstellen; es krystallisirt in kleinen
iſsen Nadeln, die sich nicht in Aether, leicht in Alkohol lösen.
schwärzt und zersetzt sich ohne zu schmelzen, über 200°;
rch Schwefelsäure wird es nicht verändert, durch Schwefel-
ure und Eisenchlorid dagegen wird es blau gefärbt (bei 20°;
enso verhalten sich Codäthylin und wie es scheint die übrigen

(1) Compt. rend. **92**, 1140, 1228; **93**, 67, 217, 591. — (2) Für künst-
hes Codeïn wurde das spec. Drehungsvermögen zu $[\alpha]_D = -130°34'$, für
türliches zu $[\alpha]_D = -133°18'$ gefunden.

Aether des Morphins). *Salzs. Dicodäthin* ist in Wasser reichlich löslich und krystallisirt leicht in kleinen harten farblosen Prismen. — *Acetyloxycodeïn*, $C_{17}H_{18}NO_2$-O-CH_2-O-C_2H_3O, aus Morphinnatrium und Essigsäuremonochlormethyläther $CH_3CO_2CH_2Cl$ (1) dargestellt, wird aus der Lösung seiner Salze weder durch Ammoniak noch durch Kalihydrat, wohl aber durch Soda abgeschieden; beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung hinterbleibt es als gummiartige, nach und nach erhärtende Masse. Es ist nur wenig beständig; mit heifsem Wasser zersetzt es sich zu Morphin, Formaldehyd und Essigsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine purpurfarbene Lösung; eine ähnliche Farbenreaction erhält man, wenn man die anderen Codeïne und auch Morphin selbst in eisessigs. Lösung oder gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure und Chlormethylacetat zusammenbringt. Die anfangs rosenroth gefärbte Flüssigkeit nimmt sehr bald eine Purpurfärbung an, die wieder in rosenroth umschlägt, wenn man Wasser zu der Lösung hinzufügt. Bei Anwendung von Morphin bildet sich hierbei eine Base, von welcher Grimaux annimmt, dafs sie ein *Dicodomethin* sei, also die durch folgende Formel angedeutete Constitution besitze: $CH_2[\text{-O-}(C_{17}H_{18}NO_2)]_2$. — Mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure behandelt geben Morphin und die Codeïne orangegelbe Lösungen. *Thebaïn* zeigt diese Farbenreactionen nicht; ein aus Morphinnatrium und Bromallyl dargestelltes *Codallylin* verhält sich ganz ähnlich und Grimaux glaubt, dafs Thebaïn nichts anderes wie Morphinallyläther sei. — Eine dem Codäthylin isomere Base, *Methylcodeïn*, $C_{19}H_{23}NO_3 = C_{17}H_{17}(CH_3)NO_2(OCH_3) + H_2O$ (2), entsteht beim Behandeln von *Jodmethylcodeïn* mit Silberoxyd oder Kalihydrat. Grimaux empfiehlt letzteres anzuwenden, da sich alsdann die Reaction schon unter 100° vollzieht und die Ausbeute eine bessere wird. Methylcodeïn *(Methocodeïn)* löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether und in Alkohol, aus welchem es in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 118,5° krystallisirt. — Aus dem gleichfalls krystallisirenden

(1) JB. f. 1873, 312. — (2) Manchmal auch wasserfrei krystallisirend.

Chlorhydrat wird die Base sowohl durch Kali als auch durch Ammoniak abgeschieden (Codeïn- und Codäthylinsalzlösungen geben mit Ammoniak keine Fällung). In concentrirter Schwefelsäure bräunt sich Methocodeïn, auf Zusatz einiger Tropfen Wasser löst es sich in derselben mit blauvioletter Farbe, die durch einen Ueberschufs von Wasser in Hellroth übergeführt wird. — *Jodmethylcodäthylin* ähnelt dem Jodmethylcodeïn sehr; die aus ihm durch Silberoxyd oder Kalihydrat gewonnene Base schmilzt bei 132° und gleicht im Uebrigen dem Methocodeïn, nur ist sie weniger wie dieses in Aether löslich. Methocodeïn wirkt nach Bochefontaine brechenerregend und narcotisch, Codäthylin convulsivisch und viel energischer als jenes. — Auf Bemerkungen von O. Hesse (1) bezüglich der *Identität* von *natürlichem* und *künstlichem Codeïn* braucht, da dieselben inzwischen durch Hesse selbst entkräftet worden sind (2), hier nur verwiesen zu werden.

Nach D. B. Dott (3) löst sich *Morphinacetat* in 2 Thln., *-valerat* in 4,3 Thln., *-tartrat* in 9 Thln., *-citrat* in 19,5 Thln., *-sulfat* in 23 Thln., *-muriat* in 25,75 Thln., *-meconat* in 27,75 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. In einer weiteren Mittheilung bespricht Derselbe (4) die englische Vorschrift zur Darstellung von *essigs. Morphin.*

E. v. Gerichten und H. Schrötter (5) haben *Morphin* (1 Thl.) mit *Zinkstaub* (10 Thln.) destillirt und dabei Ammoniak, Pyridin (wahrscheinlich auch Chinolin), Trimethylamin, Pyrrol und als Hauptproducte *Phenanthren* und eine Base gewonnen, die, der Aehnlichkeit mit Anthrachinolin (6) wegen, für ein *Phenanthrenchinolin* $C_{17}H_{11}N$ zu halten Sie geneigt sind.

E. v. Gerichten (7) brachte *Codeïn* (bei 120° getrocknet) mit überschüssigem *Phosphorchlorid* zusammen, welches in der fünffachen Menge abgekühlten Phosphoroxychlorids suspendirt war, trug die Lösung dann in Wasser ein und fügte Ammoniak

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 157. — (2) Vgl. den Bericht für 1882. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 618. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 619. — (5) Ann. Chem. **210**, 396. — (6) JB. f. 1879, 550. — (7) Ann. Chem. **210**, 105.

bis zur alkalischen Reaction hinzu. Er erhielt so ein *Chlorcodeïn*, $C_{18}H_{20}ClNO_2$, welches aus Alkohol in rhombischen Platten, aus Ligroïn in perlmutterglänzenden farblosen Tafeln krystallisirt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, nicht in Wasser; bei 147 bis 148° schmilzt es. Sein *salzs.* Salz wird beim Eindampfen der salzs. Lösung als erstarrender Syrup erhalten; das *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{20}ClNO_2, HCl)_2PtCl_4$, besteht aus einem leicht zersetzlichen gelben Niederschlage. — Verreibt man 1 Mol. Codeïn mit 2 bis 3 Mol. Phosphorchlorid und trägt dann die Mischung in Phosphoroxychlorid ein, so entsteht das *salzs. Salz* eines *Dichlorcodeïns*. Dieses letztere, $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$, krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 196 bis 197°. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schwer oder gar nicht in Wasser. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{19}Cl_2NO_2, HCl)PtCl_4$, besteht aus strohgelben, mikroskopischen Prismen. An Stelle von Dichlorcodeïn bildet sich unter nicht näher bekannten Umständen eine andere, noch nicht untersuchte Base. — Aus dem bei 161 bis 162° schmelzenden *Bromcodeïn*, $C_{18}H_{20}BrNO_3 + 1{,}5 H_2O$, wurde mit Phosphorpentachlorid *Chlorbromcodeïn*, $C_{18}H_{19}BrClNO_2$, gewonnen. Dasselbe schmilzt bei 131°. Das *Chloroplatinat* scheidet sich in orangegelben Flocken ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base beim Erwärmen mit grünbrauner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung blau. — Auch aus *Chlorcodeïn* (Schmelzpunkt 170°) und *Nitrocodeïn* (Schmelzpunkt 212 bis 214°) lassen sich chlorhaltige Basen darstellen.

Derselbe (1) beschreibt eine Reihe zum Theil neuer *Cotarninabkömmlinge*. — Die *salzs. Cotarnaminsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3$, HCl (2), läfst sich nach Ihm aus Wasser leicht krystallisirt erhalten, sie wird über Schwefelsäure wasserfrei; bei 110 bis 120° färbt sie sich erst gelblich, dann grün. Die salzs. Lösung nimmt an der Luft eine grüne, beim Erhitzen auf circa 160° eine rothe Färbung an. — Zur Darstellung vom *Bromtarconin*,

(1) Ann. Chem. **210**, 79; Ber. 1881, 310. — (2) JB. f. 1867, 519.

$C_{11}H_8BrNO_3$ (1), trägt man verdünnte salzs. Cotarninlösung in überschüssiges Bromwasser ein, erhitzt das sich ausscheidende bromwasserstoffs. Bromtarconindibromid auf 170 bis 185°, bis dasselbe geschmolzen ist und löst die Schmelze in heißem Wasser. Das sich beim Erkalten ausscheidende bromwasserstoffs. Bromtarconin reinigt man durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle und zersetzt es alsdann mit Sodalösung. Bromtarconin schmilzt bei 235 bis 238°; seine Salze werden schon durch Wasser in Säure und Base zerlegt; das salzs. Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen der Base mit Natronkalk tritt Pyridingeruch auf. Erwärmt man Bromtarconin circa 3 Stunden mit wenig concentrirter Salzsäure auf 120 bis 130°, so entweichen Kohlensäure, Brom- und Chlormethyl und bildet sich *salzs. Nartin*, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, 2HCl, welches sich in gelben Nadeln aus der grünen Flüssigkeit abscheidet. Dieses Salz verliert sehr leicht Salzsäure, so z. B., unter Abscheidung basischer, gelb oder röthlich gefärbter Verbindungen, beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung. Aus letzterer wird die Base durch Alkaliacetat oder -dicarbonat, nicht durch Aetzalkalien und Carbonate abgeschieden. Das *Nartin*, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, fällt als orangerother Niederschlag oder, bei genauer Neutralisation, in Form braungelber Nadeln. Beim Trocknen färbt es sich braun. In der Lösung seiner Salze bringt Platinchlorid einen gelben, grün werdenden, Kupferacetat einen braunen, gelatinösen, Baryumacetat einen weißen, beim Erwärmen sich bräunenden Niederschlag hervor. Silbersalze werden reducirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in fuchsinroth umschlägt. Nartin schmilzt gegen 275° zu einer blauschwarzen, in Wasser mit blaugrüner Farbe löslichen Masse; durch Kaliumpermanganat wird es zu einer Pyridincarbonsäure vom Schmelzpunkt über 250° oxydirt; wird es mit Natronkalk oder Zinksaub erhitzt, so tritt Pyridingeruch auf; seine braune Lösung in Natronhydrat entfärbt sich an der

(1) JB. f. 1877, 882.

Luft. — Wird *Bromtarconin* 3 bis 4 Stunden mit Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entstehen unter Kohlensäureentwicklung gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln von bromwasserstoffs. *Tarnin*, und kupferglänzende, im durchfallenden Licht blaugrün erscheinende Krystalle von bromwasserstoffs. *Cupronin*, $C_{21}H_{18}N_2O_6$. — *Tarnin*, $C_{10}H_{19}NO_3$, ist dem Bromtarconin im Aeufsern sehr ähnlich, doch löst es sich in heifsem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus in orangerothen, seideglänzenden Nadeln, die sich im Vacuum unter Wasserverlust scharlachroth färben. Es schmilzt über 270°; seine farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen braun, beim Erhitzen der Base mit Natronkalk tritt Pyridingeruch auf. — Aus bromwasserstoffs. Cupronin, welches sich in heifsem Wasser mit blauer, violett werdender Farbe löst, wird die Base nur durch Dicarbonate der Alkalien abgeschieden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Cupronin mit fuchsinrother Farbe. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefels. Lösung bilden sich aus Bromtarconin Bromkohlensäure, Bromoform und *Apophyllensäure*. — Brom wirkt auf salzs. wässeriges Bromtarconin je nach den Versuchsbedingungen, bezüglich welcher auf die Abhandlung verwiesen werden mufs, und je nach dem Mengenverhältnifs zwischen Brom und Bromtarconin unter Bildung von *Cuprin*, $C_{11}H_7NO_3$, oder von *Bromapophyllensäure*, $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$, oder von *Dibromapophyllin*, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$, ein. *Cuprin*, dessen bromwasserstoffs. Salz bei Anwendung von 10 Thln. salzs. Bromtarconin und 5 bis 6 Thln. Brom erhalten wird, krystallisirt aus seiner grünen wässerigen Lösung in kupferglänzenden, mikroskopischen Nadeln, die sich in Aether so gut wie nicht lösen. Sie zersetzen sich erst über 280° und werden von verdünnten Säuren mit tiefblauer, von concentrirten mit braunrother Farbe unter Bildung von Salzen gelöst. Cuprin ist eine schwache Base; aus den Lösungen seiner Salze wird es schon durch Dicarbonate in Form krystallinischer Flocken ausgeschieden. Das salzs. Salz bildet braungelbe, metallisch glänzende Nadeln; bei 120° geht es in die Base über. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist Cuprin

sehr beständig; mit Platinchlorid giebt es ein blaugrünes, flockiges *Chloroplatinat;* durch Brom wird die blaue Farbe der Lösung seiner Salze in eine gelbe verwandelt. — *Bromapophyllensäure* (5 Thle. salzs. Bromtarconin, 8 bis 9 Thle. Brom) krystallisirt aus Wasser, bei Zusatz von Thierkohle, in farblosen Prismen, die sich in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast nicht lösen; weder in ihrer Lösung noch in den Lösungen ihrer Salze rufen Silber-, Kupfer- und Bleisalze Niederschläge hervor. Diese Säure, welche bei 204 bis 205 schmilzt, aber schon bei 180° sich zu zersetzen beginnt und deren Krystalle bei 100° verwittern, entsteht auch, neben einer nicht näher untersuchten Base, wenn Bromtarconin (8 Thle.) mit Brom (10 Thln.) und Wasser (40 Thln.) auf 120° im geschlossenen Rohr erhitzt wird. Das *Baryumsalz,* $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in kleinen, leicht löslichen verfilzten Nadeln, das *Chloroplatinat,* $(C_8H_4BrNO_4 . HCl)_2PtCl_4$, in hexagonalen rothen Tafeln. Von concentrirter Salzsäure wird Bromapophyllensäure unter Entstehung von Kohlensäure, Chlormethyl und einer bei 199° schmelzenden Säure angegriffen. — *Dibromapophyllin,* dessen basisch bromwasserstoffs. Salz aus Bromtarconin bei Anwendung überschüssigen Broms und längerer Einwirkung desselben sich bildet, krystallisirt aus Wasser in grofsen farblosen Tafeln der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 4H_2O$. In Aether ist es fast nicht löslich; schon bei 100° färbt es sich etwas bräunlich, bei 229° schmilzt es. Seine alkalische Lösung wird beim Erwärmen braunroth. Das *neutrale bromwasserstoffs. Salz* besteht aus tetraëderartigen Krystallen; durch Wasser wird es in das *basische Salz* $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$, HBr übergeführt, welches in perlmutterglänzenden, verwachsenen Nadeln krystallisirt, die bei 170° sich zersetzen, bei 190 bis 205° schmelzen und zwar unter Bildung von Kohlensäure, Brommethyl und Dibrompyridin (siehe unten). Das neutrale *salzs. Salz* krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in grofsen rhombischen Tafeln und geht leicht in das basische Salz $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$, HCl über; das *Chloroplatinat,* $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4, HCl)_2PtCl_4 . H_2O$, in orangerothen monoklinen Prismen. Das *Sulfat* ist relativ schwer löslich. —

Bei 180° wird Dibromapophyllin durch concentrirte Salzsäure in Chlormethyl, Kohlensäure und salzs. *Methyldibrompyridylammoniumhydroxyd*, bei 210° in Chlormethyl, Kohlensäure und *Dibrompyridin* (1) gespalten. *Methyldibrompyridylammoniumhydroxyd* wurde nicht isolirt; es ist leicht löslich und zersetzlich und bildet sich auch beim Kochen von Dibromapophyllin mit Kalihydrat. Das *Chlorid* und *Bromid* sind wasserfrei; das *Chloroplatinat*, $(C_5H_3Br_2N . CH_3Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt in glänzenden Blättchen; das *Jodid* entsteht auch durch directe Vereinigung von Dibrompyridin mit Jodmethyl. — Hiernach nimmt v. Gerichten an, dafs die *Apophyllensäure* nicht *Methylcinchomeronsäure* sei, wie Er früher glaubte (2), sondern ein lactonartiger Körper, dessen Constitution nach Ihm ohne Frage durch folgende Formel auszudrücken ist : $C_5H_3N{\equiv}[-CO_2H, -CH_3, -CO-O-]$.

Nach D. B. Dott (3) besitzen die *Silber-* und *Bleisalze* der *Meconsäure* eine sehr wechselnde Zusammensetzung und bestehen wahrscheinlich meistens aus Gemischen; es ist daher ungerechtfertigt, aus ihnen die Basicität der Meconsäure ableiten zu wollen.

Fügt man, nach E. H. Rennie (4), zu einer Lösung von *Meconsäure* einen Ueberschufs von Chlorcalcium und dann wenig Eisenchlorid, so entsteht ein rother Niederschlag und die Flüssigkeit bleibt farblos. Ein weiterer Zusatz des Eisensalzes bewirkt Auflösung der Fällung und Eintreten der bekannten Rothfärbung. Setzt man umgekehrt zuerst Eisenchlorid und dann Chlorcalcium zu, so entsteht erst beim Stehen eine geringe Ausscheidung. Aehnliche Niederschläge werden bei Anwendung von Chlorstrontium und Chlorbaryum erhalten. Sie sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem etwas mehr und scheiden sich aus letzterem beim Erkalten amorph aus. Ihre Lösungen werden durch Ammon nicht gefällt, durch Ferro-

(1) JB. f. 1879, 407. — (2) JB. f. 1880, 957. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 576 aus R. Edinb. Soc. 1881, Jan. — (4) Chem. News **42**, 75 (1880).

cyankalium erst nach Zusatz einer Säure und scheinen unveränderte Meconsäure zu enthalten. Die bei 140⁰ getrocknete Calciumverbindung entspricht nahezu der Formel $(C_7HO_7)_4Fe_2Ca_8 . 5 H_2O$.

G. Körner (1) fand, dafs bei der Destillation von *Chinolinmethyljodid* mit Kalihydrat sich *Dimethylanilin* (Siedepunkt 193⁰) und eine Base bilden, welche gegen 240⁰ siedet und vielleicht ein *Methylchinolin* ist. Bei der Oxydation von Dimethylanilin entsteht nach Körner eine krystallisirende Säure. — Nach Ihm ist das *Cyanin* vielleicht ein Derivat des Dimethylanilins.

Zd. H. Skraup (2) erhielt bei gleichzeitigem Einwirken von Aethyljodid und Kalihydrat auf Chinin, welches in Alkohol gelöst war, *Chinindiäthyljodid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 . 3 H_2O$. Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, nach v. Lang monosymmetrischen Krystallen. (a : b : c = 1,7291 : 1 : 1,2135; ac = 107⁰6′; beobachtet 100, 001, 110, 111), welche bei 115⁰ schmelzen und sich leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. — *Chininkupferacetat*, $(C_2H_4O_2)_2C_{20}H_{24}N_2O_2Cu$, entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Chinin in Cuprammoniumacetat; es bildet grüne Krystalle, die über Schwefelsäure grünlichblau werden. — *Chininsilbernitrat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . AgNO_3$, krystallisirt in weifsen Nadeln. Aus ammoniakalisch-alkoholischer Chininlösung scheidet sich auf Zusatz überschüssigen Silbernitrats ein gelatinöser Niederschlag ab, den Skraup für *Chininsilber*, $C_{20}H_{23}AgN_2O_2$, hält (gefunden 26,5 Proc. Ag, berechnet 25,06 Proc.).

Auf eine Mittheilung über *indisches Chinin* (3) sei verwiesen.

Nach C. Bodewig (4) krystallisirt *Cinchoninchlorid*, $C_{19}H_{21}ClN_2$ (5), rhombisch. a : b : c = 0,7834 : 1 : 0,50822. Beobachtet $\infty P(110)$, $\bar{P}\infty(101)$; $(110):(1\bar{1}0) = 76^0 13$; $(101):(\bar{1}01) = 65^0 53$. Ebene der optischen Axen $\|\infty\bar{P}\infty$. Die Krystalle sind nicht spaltbar.

(1) Gazz. chim. ital. **11**, 548 (Ausz.), 551 (Ausz.). — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 645; Monatsh. f. Chem. 1881, 610. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 225; Monit. scientif. [3] **11**, 979. — (4) Zeitschr. Kryst. **5**, 570. — (5) JB. f. 1880, 970.

Zd. H. Skraup (1) berichtet ausführlicher (2) über die *Oxydation* von *Chinin* und *Chinidin* (*Conchinin*) mittelst Chromsäure. In beiden Fällen bilden sich bei derselben, neben unkrystallisirbaren Producten, Kohlensäure, Ameisensäure und *Chininsäure*, $C_{11}H_9NO_3$, welche nach Skraup eine methoxylirte Chinolincarbonsäure, $C_9H_5N=[-OCH_3, -CO_2H]$, ist. 10 Thle. Chininsulfat, (Ch, H_2SO_4, $2H_2O$), werden mit 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure, 200 bis 250 Thln. Wasser und einer Lösung von 20 Thln. Chromsäure 2 bis $2^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt und zwar so, dafs die Chromsäurelösung nur ganz allmählich zufliefst. Dann reducirt man die übriggebliebene Chromsäure mit Alkohol und giefst die Flüssigkeit in eine Lösung von 80 bis 90 Thln. Aetzkali in 600 Thn. Wasser. Nach der Filtration stumpft man mit Schwefelsäure das Aetzkali ab und concentrirt die Lösung allmählich, unter Beseitigung des auskrystallisirenden Kaliumsulfats. Die endlich verbleibende Lösung wird mit Alkohol vermischt, nach einigen Stunden filtrirt und wieder vom Alkohol befreit, und nun fällt man die Chininsäure durch Salz- oder Schwefelsäure aus. Sie krystallisirt in schwach gelben, langen dünnen Prismen, die sich in Wasser und in Alkohol nur schwer, leichter in Säuren lösen; Aether und Benzol nehmen nur Spuren von ihr auf. Die alkoholischen Lösungen fluoresciren sehr stark blau; auf Zusatz von Wasser und von Schwefelsäure verschwindet diese Fluorescenz. Die Chininsäure schmilzt bei 180° unter Zersetzung, zum Theil sublimirt sie; mit Wasserdampf ist sie kaum flüchtig. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_8AgNO_3$, ist ein lichtbeständiger Niederschlag; das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ca . 2H_2O$, bildet weifse, rosettenartig gruppirte Nadeln und giebt bei der Destillation ein cumarinähnlich riechendes Oel; das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba . 4H_2O$, ähnelt dem Kalksalze; beide Salze halten überdiefs, ebenso wie die freie Säure, Chromoxyd hartnäckig zurück. Das *Kupfersalz*, $(C_{11}H_8NO_3)_2Cu . 1,5H_2O$, besteht aus einem grauvioletten kry-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 622; Monatsh. f. Chem. 1881, 587. — (2) JB. f. 1879, 813; vgl. auch JB. f. 1880, 829.

stallinischen Niederschlage, der beim Trocknen lavendelblau wird. Salze. *Chininsäure*, $C_{11}H_9NO_3 . HCl . 2 H_2O$, krystallisirt nach v. Lang asymmetrisch mit monosymmetrischem Habitus (beobachtet : (110) : (001) = 75°28′; (1̄10) : (001) = 74°41′; (110) : (1̄10) = 55°10′). Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_9NO_3)_2 . PtCl_6H_2 . 4 H_2O$, bildet lichtgelbe Nadeln oder dunkler gefärbte dicke Prismen; aus seiner Mutterlauge oder aus stark salzs. Lösungen scheiden sich orangerothe Prismen $(C_{11}H_9NO_3)_2PtCl_6H_2$ ab. — Die Chininsäure konnte nicht acetylirt werden; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen aus ihr *Pyridintricarbonsäure* (1) und eine zweite nicht näher untersuchte Säure. — Durch concentrirte Salzsäure wird die Chininsäure bei 220 bis 230° in Chlormethyl und *Xanthochinsäure* $C_{10}H_7NO_3$ zerlegt : $C_9H_5N(OCH_3, CO_2H) + HCl = C_9H_5N(OH, CO_2H) + CH_3Cl$. Die Xanthochinsäure ist noch schwerer löslich wie die Chininsäure, zeigt keine Fluorescenz, schmilzt uud sublimirt unter theilweiser Zersetzung über 300° und zeichnet sich dadurch aus, dafs alle ihre Lösungen gelb gefärbt sind. Ihr *Silbersalz*, $C_{10}H_6AgNO_3 . 2 H_2O$, ist flockig und färbt sich nach und nach lichtgelb; das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu . H_2O$, besteht aus einem dunkelgrünen Krystallpulver, das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2 Ca . 10 H_2O$, aus schwerlöslichen, strohgelben Nadeln, die erst bei 170° wasserfrei werden; das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba . 6 H_2O$, ist gleichfalls schwerlöslich; die *Salzsäure*verbindung $C_{10}H_7NO_3 . HCl . H_2O$, goldgelbe Nadeln, wird durch Wasser, nicht durch Alkohol, sehr leicht zersetzt; das *Sulfat*, $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2SO_4 . 3 H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen, die bei 190° noch nicht wasserfrei werden. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt . 6 H_2O$ (?), bildet schwerlösliche breite Nadeln. — Beim Schmelzen scheint sich Xanthochinsäure gemäfs folgender Gleichung zu zersetzen : $C_{10}H_7NO_3 = C_9H_7NO + CO_2$.

C. Forst und Ch. Böhringer (2) erhielten durch *Oxydation* von *Chinidin (Conchinin*, Schmelzpunkt 168°) mit Kalium-

(1) JB. f. 1879, 813; f. 1880, 823. — (2) Ber. 1881, 1954.

permanganat in saurer Lösung (vgl. S. 938) ein neues Alkaloïd, *Hydrochinidin (Hydroconchinin)*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$, leicht verwitternde, dünne prismatische Nadeln. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, aus welchem sie in dicken, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisirt. Die Base ist rechtsdrehend; in schwefels. Lösung fluorescirt sie stark; mit Chlor und Ammoniak giebt sie eine grüne Färbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 166 bis 167°. Das *Platinsalz*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . H_2Cl_6Pt . 2 H_2O$, besteht aus kurzen, orangefarbenen Nadeln, das *jodwasserstoffs. Salz*, $C_{20}H_{26}N_2O_2 . HJ$, aus weifsen, gestreiften, breiten Nadeln, das *Sulfat*, $2 (C_{20}H_{26}N_2O_2)SO_4H_2 . 12 H_2O$, aus flächenreichen, schnell verwitternden Krystallen. Das *salzs. Salz* ist leicht löslich. Vgl. S. 943.

W. Königs (1) gewann durch längeres Kochen von *Cinchoninchlorid* (2) mit alkoholischem Kali eine Base $C_{19}H_{20}N_2$, die Er *Cinchen* nennt. Sie schmilzt bei 123 bis 125° und läfst sich unzersetzt verflüchtigen; besonders gut krystallisirt sie aus Ligroïn in farblosen, nach P. Friedländer rhombischen Blättchen. Dieselbe Verbindung liefs sich durch Schwefelphosphor oder Chlorzink direct aus Cinchonin nicht erhalten. Bei 8stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° wird Cinchen in Chlormethyl, Ammoniak, wahrscheinlich Methylamin und *Apocinchen* $C_{18}H_{17}NO$ übergeführt; aus Cinchonin entstehen unter gleichen Umständen keine bemerkbaren Mengen von Chlormethyl, selbst nicht bei 280°. Apocinchen schmilzt bei 209 bis 210°, ist unzersetzt flüchtig und besitzt die Eigenschaften eines Amidophenols. Aus seinen alkalischen Lösungen wird es schon durch Kohlensäure abgeschieden. Sein salzs. Salz ist schwer löslich. Beim Schmelzen mit wasserfreiem Alkali geht es in *Oxyapocinchen* $C_{18}H_{17}NO_2$ über, eine kaum mehr basische Substanz, die gegen 267° schmilzt und unzersetzt sublimirt. Dieselbe löst sich leicht in Alkalien und wird aus ihnen durch Mineralsäuren, jedoch nicht durch Kohlensäure abgeschieden. — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung

(1) Ber. 1881, 1852. — (2) JB. f. 1880, 970.

liefert Apocinchen Kohlensäure, Essigsäure und andere flüchtige Säuren, ferner *Cinchoninsäure*. — Auf Betrachtungen über die Constitution von *Chinin* und *Cinchonin* kann hier nur verwiesen werden. — Zur *Trennung* von *Piperidin* und *Pyridin* empfiehlt Königs, die Basen in schwefels. Lösung mit salpetrigs. Kali zu behandeln und dann das Nitrosopiperidin abzudestilliren.

H. Weidel (1) hat gefunden, daſs sich die *α-Sulfocinchoninsäure* (weiter unten) bei 8- bis 10stündigem Erhitzen mit einem an Schwefelsäureanhydrid reichen Vitriolöl auf 260 bis 270° in eine isomere Verbindung, die *β-Sulfocinchoninsäure*, $C_9H_5(CO_2H)(SO_3H)N + 2H_2O$, verwandelt, welche auch durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 250 bis 260° gewonnen werden kann. Am vortheilhaftesten arbeitet man nach der ersten Methode. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wird durch kohlens. Blei von dem gröſsten Theil der Schwefelsäure (am besten von $^9/_{10}$) befreit; die eingeengten Lösungen scheiden bräunliche Krystalle der neuen Säure ab, aus deren Mutterlaugen durch vorsichtiges partielles Abscheiden der Schwefelsäure u. s. w. noch neue Quantitäten gewonnen werden können. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte, mit Hülfe von Schwefelblei entfärbte β-Sulfocinchoninsäure besteht aus feinen glänzenden, schwach gelblichen Nadeln, die von warmem Wasser und warmem Alkohol leicht gelöst werden. Dieselben zersetzen sich erst bei hoher Temperatur, reagiren stark sauer und schmecken brennend bitter. Ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen weiſsen, krystallinischen, lichtbeständigen, mit Kupferacetat einen hellblauen, mit Bleiessig einen voluminösen, in Bleiessig und in Bleizucker löslichen Niederschlag. Durch Chlorcalcium und Chlorbaryum wird weder die wässerige noch die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gefällt. Das neutrale *Ammonsalz* lieſs sich nicht krystallisirt erhalten; das saure, $C_{10}H_6(SO_3NH_4)NO_2 . 2H_2O$, besteht aus feinen seideglänzenden Nadeln; das *Baryumsalz*, $C_{10}H_5(SO_3)$

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 600; Monatsh. f. Chem. 1881, 565.

$NO_2Ba . H_2O$, krystallisirt in mikroskopischen, abgestumpften Prismen; das *Bleisalz*, $C_{10}H_5SNO_5Pb + 4H_2O$, bildet perlmutterglänzende Blättchen; wenn sich die beiden letztgenannten Salze einmal ausgeschieden haben, so sind sie kaum mehr in Wasser löslich. — Beim Verschmelzen der β-Sulfocinchoninsäure mit Aetzkali entsteht eine *β-Oxycinchoninsäure*, $C_{10}H_7NO_3 . H_2O$, welche aus Alkohol in gelblichweifsen, rautenförmigen, wahrscheinlich monoklinen Tafeln krystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser und in Alkohol schwer löslich; sie schmilzt im geschlossenen Rohr bei circa 320° und sublimirt zum Theil unzersetzt. Eisenchlorid und Eisenvitriol färben die Lösung dieser Säure nicht. Das leicht lösliche *Baryumsalz*, $C_{10}H_5BaNO_3$, setzt sich in gelblichweifsen Krusten ab; die *Salzsäureverbindung*, $C_{10}H_7NO_3 . HCl . H_2O$, krystallisirt in feinen schwachgelben glänzenden Nadeln, das *Chloroplatinat*, $2 C_{10}H_8NO_3Cl . PtCl_4 . 2 H_2O$, in glänzenden gelben, wahrscheinlich monoklinen Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sich die β-Oxycinchoninsäure in Kohlensäure und *β-Chinophenol*, C_9H_7NO, welches aus Alkohol in feinen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192° krystallisirt. Der Siedepunkt liegt zwischen 310 und 320°. Mit Wasserdämpfen ist dieses Phenol flüchtig; in der Kälte riecht es schwach honigartig, in der Wärme beifsend, phenolartig. Es löst sich in heifsem Chloroform und Benzol; beim Erhitzen sublimirt es theilweise bevor es schmilzt. Das *salzs. Salz*, $C_9H_7NO . HCl$, besteht aus haarförmigen Nadeln; das schwerlösliche *Chloroplatinat*, $2 (C_9H_7NOHCl) . PtCl_4 + 2 H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln. — Bei der Oxydation giebt β-Oxycinchoninsäure wie es scheint *Pyridintricarbonsäure*.

O. Hesse (1) hat aus den Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Homocinchonidinsulfats erhalten werden, ein neues Chinaalkaloïd, das *Cinchamidin*, $C_{20}H_{26}N_2O$, isolirt. Wenn die in jenen Laugen enthaltenen Alkaloïde aus salzs. Lösung frac-

(1) Ber. 1881, 1683; vgl. die Bemerkung von Claus, Ber. 1881, 1924 und JB. f. 1880, 974.

tionirt durch neutrales weins. Natrium abgeschieden werden, so findet sich das Cinchamidin im Wesentlichen in den letzten Niederschlägen. Zur Reinigung behandelt man die neue Base in schwefels. Lösung mit Kaliumpermanganat. Aus Alkohol krystallisirt dann das Cinchamidin in farblosen Blättchen oder dicken Prismen. Es löst sich schwer in Aether, nicht in Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol. Seine Lösung reagirt basisch; für eine alkoholische Lösung ist bei 15° und p = 2 $(\alpha)_D = -98,4°$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht und giebt auch mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung. Die *Salze* krystallisiren gut; das *salzs. Salz* besteht aus derben rhombischen Prismen; das *Tartrat*, $(C_{20}H_{26}N_2O)_2C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (farblose Prismen), das *Chloroplatinat*, $(C_{20}H_{26}N_2O)_2$, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$ (ein amorpher Niederschlag) und $C_{20}H_{26}N_2O$, $PtCl_6H_2$, (glänzende Blättchen), sind schwer löslich. Das Cinchamidin schmilzt bei 230°; es krystallisirt mit Cinchonidin und Homocinchonidin zusammen und erhöht dann den Schmelzpunkt dieser Basen. Nach Hesse findet das neue Alkaloïd sich ziemlich häufig in „Cinchonidinum purum."

Gegenüber den Angaben von Claus (1) hält O. Hesse (2) die Behauptung aufrecht, *Cinchonidin* (Chinidin des Handels) und *Homocinchonidin* (Cinchonidin. purum des deutschen Handels) seien verschiedene Basen. Dagegen weisen A. Claus (3) sowie Zd. H. Skraup (4) von neuem darauf hin, daſs das Cinchonidin nur ein, nach Letzterem mit Chinin verunreinigtes Homocinchonidin sei und zwar gelang es Skraup, in Cinchonidinpräparaten von Hesse diese Verunreinigung aufzufinden. Auf eine Entgegnung von O. Hesse (5) sei verwiesen.

Nach O. Hesse (6) entsteht bei der Oxydation von *Cinchonidin* mit Kaliumpermanganat dasselbe *Cinchotenidin* wie aus *Homocinchonidin* (7). *Hydrocinchonidin* bildet sich nach Ihm

(1) JB. f. 1880, 973, 975, 978. — (2) Ber. 1881, 45. — (3) Ber. 1881, 419. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 600; Monatsh. f. Chem. 1881, 345. — (5) Ber. 1881, 1888. — (6) Ber. 1881, 1890. — (7) JB. f. 1879, 812; f. 1878, 887.

bei diesen Oxydationen nicht (vgl. Seite 939). Cinchotenidin, $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$, krystallisirt in Prismen; die Lösungen seines Sulfats und Nitrats fluoresciren nach Hesse nicht (1).

A. Claus und H. Weller (2) fanden, dafs bei der Oxydation von *Aethylcinchonidin* (3) und von *Bromäthylcinchonidin* (Schmelzpunkt 250°) *Cinchoninsäure* (Chinolincarbonsäure) entsteht. — *Bromamyl* vereinigt sich mit *Cinchonidin* erst bei 150 bis 210° und bei längerem Erhitzen; das *Amylcinchonidin* konnte bis jetzt nur als braune harzige Masse erhalten werden; sein *Chloroplatinat*, $C_{19}H_{21}(C_5H_{11})N_2O . 2HCl . PtCl_4$, durch fractionirte Fällung gewonnen, besteht aus einem gelben Niederschlage.

Arnaud (4) fand in einer aus Santander, Columbia, stammenden dunkelbraunrothen, sehr dichten Chinarinde ein neues Alkaloïd, das *Cinchonamin*, $C_{19}H_{24}N_2O$, welches sich durch die Schwerlöslichkeit seines salzs. Salzes von dem Cinchonin leicht trennen läfst. Cinchonamin ist unlöslich in kaltem Wasser; aus heifsem Alkohol krystallisirt es in glänzenden wasserfreien Prismen, aus Aether in feinen Nadeln. Es schmilzt bei 195°; in alkoholischer Lösung bläut es Lackmus; sein spec. Drehungsvermögen (für alkoholische Lösung) ist $\alpha_{[D]} = + 117,9^0$. Die Base wird sowohl durch Ammoniak als auch durch Kali gefällt; sie schmeckt bitter; ihre Salze fluoresciren in saurer Lösung nicht. Das *salzs. Salz*, $C_{19}H_{24}N_2O . HCl . H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen Prismen oder Lamellen; das *Chloroplatinat*, $2(C_{19}H_{24}N_2O . HCl)PtCl_4$, ist ein schwer lösliches Krystallpulver; das *Sulfat*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2SO_4H_2$ (bei 100° getrocknet) scheidet sich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als Harz ab; in saurer Lösung ist sein spec. Drehungsvermögen $\alpha_{[D]} = + 45,5^0$. Das *Nitrat* und *Jodhydrat* sind beide schwer löslich.

B. H. Paul und A. J. Cownley (5) haben in der Rinde von *Cinchona cuprea* ein neues *Alkaloïd* gefunden, welches dem Chinin darin ähnlich ist, dafs es ein schwer lösliches Sulfat liefert,

(1) JB. f. 1878, 889 (Anm.). — (2) Ber. 1881, 1921. — (3) JB. f. 1880, 975. — (4) Compt. rend. **93**, 593; Monit. scientif. [3] **11**, 1128. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 497.

dem Cinchonidin darin, dafs sein Tartrat sich nur wenig löst. Das Alkaloïd krystallisirt aus Aether, von dem es überdiefs schwierig aufgenommen wird, in langen dünnen Platten oder Nadeln. — Mit dieser Base scheint das *Ultrachinin* von W. G. Whiffen (1) identisch zu sein, welches sich in der Rinde von *Cinchona cuprea* nach Ihm bis zu 0,8 Proc. vorfindet. Es scheidet sich aus den ätherischen Lösungen des rohen Chinins nach einiger Zeit in compacten prismatischen Krystallen ab. Schwefelsäure und Kaliumdichromat erzeugen mit diesem Alkaloïd eine tiefgrüne Farbe, ebenso Chlorwasser und Ammoniak. Die sauren Lösungen des Ultrachinins fluoresciren sehr stark; diejenigen des Sulfats drehen die Ebene des polarisirten Lichtes noch stärker nach links wie diejenigen des Chininsulfats [$\alpha_{[D]}$ = — 221°]. — O. Hesse (2) beobachtete in Cuprearinden *Cusconin*, *Aricin*, *Cinchonin* und auch ein neues Alkaloïd.

E. Jahns (3) erhielt ein aus feinen vierseitigen Prismen bestehendes, sehr unbeständiges *Strychninhydrat* durch Versetzen einer kalten wässerigen Strychninsalzlösung (1 : 200) mit Ammoniak. Diese Nadeln gehen beim Erhitzen mit der Flüssigkeit, in der sie entstanden sind, in vierseitig-prismatische Krystalle, beim Trocknen in octaëdrische Krystalle über.

C. Rammelsberg (4) fand käufliches *Strychninsulfat* nach der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4 . 2 H_2O$ (bei 150° wasserfrei) zusammengesetzt; das daraus dargestellte *neutrale* Salz krystallisirte in langen sehr dünnen Prismen $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 . 5 H_2O$ (bei 200° wasserfrei) oder in durchsichtigen Quadratoctaëdern, welche 6 Mol. Wasser enthielten.

H. Baumhauer (5) ätzte *Strychninsulfatkrystalle* mit Wasser und mit Alkohol. Andeutungen hemiëdrischer Flächen waren dabei nicht wahrzunehmen; beim Aetzen mit Salzsäure dagegen bedeckt sich die Krystallplatte mit Rissen, die nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen verliefen und welche mit

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 497. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 517. — (3) Arch. Pharm. [3] **19**, 185. — (4) Ber. 1881, 1231. — (5) Zeitschr. Kryst. **5**, 577.

der Seite der Platte einen spitzen Winkel von 14,5 bis 17,5° bildeten. Dieses Verhalten des Salzes weist auf *trapezoëdrische Hemiëdrie* hin.

A. Ladenburg (1) veröffentlichte Seine Untersuchungen über die natürlich vorkommenden *mydriatisch wirkenden Alkaloïde* ausführlicher (2). — 100 Thle. einer Flüssigkeit, die durch Mischen von 1 Liter Wasser und 10 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht erhalten wird, lösen bei 58 bis 60° 0,137 g *Atropingoldchlorid* und 0,065 g *Hyoscyamingoldchlorid*. — Aus Ladenburg's Versuchen geht hervor, dafs sich in den Solaneen folgende Mydriatica finden : 1) *Atropin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, in Atropa Belladonna und Datura Strammonium; spaltet sich in Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ und Tropin $C_8H_{15}NO$; 2) *Hyoscyamin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, in Atropa Belladonna, Datura Strammonium, Hyoscyamus niger und Duboisia mysporoïdes; spaltet sich in Tropasäure und Tropin; 3) *Hyoscin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, in Hyoscyamus niger, spaltet sich in Tropasäure und Pseudotropin.

A. Ladenburg (3) nennt *Alkamine*, später *Alkine*, sauerstoffhaltige, unzersetzt flüchtige tertiäre Basen, welche neben den Eigenschaften des Ammoniaks auch noch die eines Alkohols besitzen, d. h. Aether zu bilden fähig sind. Diese Aether bezeichnet Ladenburg als *Alkameïne (Alkeïne)*. Die salzs. Salze der Alkamine — bis jetzt war das Tropin der einzige Vertreter dieser Körperklasse — entstehen, wenn Chlorhydrine mit secundären, vielleicht auch mit primären Aminbasen behandelt werden. — *Piperäthylalkamin (Oxäthenpiperidin)*, $C_7H_{15}NO$, ist eine farblose, schwach alkalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet und die sich mit Wasser unter gelinder Erwärmung mischt. Ihr *salzs. Salz* entsteht durch Erwärmen von *Piperidin* mit *Aethylenchlorhydrin*. Das *Chloroplatinat* ist zerfliefslich; das *Goldchloriddoppelsalz*, $(C_7H_{15}NO, HCl)AuCl_3$, krystallisirt in Blättern vom Schmelzpunkt 129 bis 130°. Behandelt man das Alkamin in wässeriger Lösung mit Phenyl-

(1) Ann. Chem. **206**, 274. — (2) JB. f. 1880, 990. — (3) Ber. 1881, 1876, 2406; Compt. rend. **93**, 338.

essigsäure und Salzsäure, so dafs die erstere stets im Ueberschufs vorhanden ist, so entsteht salzs. *Phenylacetpiperidyläthylalkameïn*, dessen *Goldsalz* $C_{15}H_{21}NO_2$, HCl, $AuCl_3$ schwerlösliche Nadeln bildet. Die freie Base ist ölförmig; das *jodwasserstoffs. Salz* $C_{15}H_{21}NO_2HJ$ und ein *Perjodid* $C_{15}H_{21}NO_2HJ_3$ krystallisiren. Das salzs. Salz wirkt stark giftig, hemmend auf Respiration und Herz; 2 cg desselben tödteten in kurzer Zeit einen Frosch. — *Triäthylalkamin (Diäthyloxäthenamin)*, $C_6H_{15}NO$, siedet bei 161°; sein salzs. Salz entsteht beim Erhitzen von *Aethylenchlorhydrin* mit *Diäthylamin*. Das *Zimmtsäurealkameïn* dieser Base liefert ein gut krystallisirendes *Pikrat*, $C_{15}H_{21}NO_2$, $C_6H_3N_3O_7$. — *Diallyläthylalkamin*, isomer mit Tropin, $C_8H_{15}NO$, siedet bei 197°; sein Pikrat, Chloroplatinat u. s. w. krystallisiren. Das zu seiner Darstellung benutzte, bisher noch unbekannte *Diallylamin* siedet bei circa 111°. — *Dipiperallylalkamin (Oxallyldipiperidin)*, $C_{10}H_{23}N_2O$, siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei 280 bis 290°. Das salzs. Salz wurde aus *Glycerindichlorhydrin* und *Piperidin* gewonnen. Das *Platinsalz*, $C_{10}H_{23}N_2O$, 2 HCl, $PtCl_4$, das Goldsalz und das Pikrat krystallisiren. — *Piperpropylalkin (Oxypropylenpiperidin)*, $C_8H_{17}NO$, siedet bei 194°. Sein salzs. Salz wird aus Propylenchlorhydrin und Piperidin dargestellt. Das *Goldchloridsalz* besitzt die Formel $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$, das gut krystallisirende *Chloroplatinat* die folgende : $2\,C_8H_{17}NOHCl + PtCl_4$. — *Diäthylpropylalkin*, $C_7H_{17}NO$, aus Propylenchlorhydrin und Diäthylamin gewonnen, siedet bei 158 bis 159°. Mit Jodmethyl verbindet es sich plötzlich unter heftiger Reaction zu einer festen Substanz. — *Dimethylpropylalkin*, $C_5H_{13}NO$, siedet bei 124,5 bis 126,5°; sein *Platinsalz*, $(C_5H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Prismen. Die Base scheint eine feste Natriumverbindung zu geben. — *Dimethyläthylalkin*, $C_4H_{11}NO$, konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden; es siedet gegen 130 bis 134°; sein *Goldsalz*, $C_4H_{11}NO.HCl.AuCl_3$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. — *Conyläthylalkin*, $C_{10}H_{21}NO$, aus Coniin und Aethylenchlorhydrin dargestellt, siedet bei 240 bis 242°. — *Piperpropylalkin*

wird auch durch Acetylchlorid in ein Alkeïn, *Piperpropylacetylalkeïn*, $C_{10}H_{19}NO_2$, übergeführt.

Auch E. Schmidt (1) hat jetzt im Rohatropin sowohl wie im Rohdaturin *Hyoscyamin* und aufserdem in den letzten Mutterlaugen *Tropin, Atropa-* und *Tropasäure* gefunden. Doch weicht Schmidt von Ladenburg insofern ab, als nach Ihm auch aus Rohdaturin *Atropin* sich leichter und in gröfserer Menge gewinnen läfst wie Hyoscyamin; nach Ihm besteht sogar manches käufliche *Daturin* (von Trommsdorff) aus einem bei 115 bis 115,5° schmelzenden Atropin und Er selbst konnte aus Stechapfelsamen Rohdaturine (0,05 bis 0,37 Proc.) erhalten, welche 50 bis 70 Proc. reines Atropin lieferten (2). Infolge dessen identificirt Schmidt Daturin und Atropin, während nach Ladenburg durch „Daturin" dieselbe Base wie durch „Hyoscyamin" und „Duboisin" bezeichnet wird. — Nach O. Lüdecke krystallisirt reines Atropin (Daturin) in kleinen feinen Nadeln, die an den Enden stets unvollkommen ausgebildet sind; manche Krystalle zeigen eine Combination von ∞P mit einem Pinakoïd; der Säulenwinkel beträgt 115°38,5'. Atropin (Daturin) dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links; auffallend ist, dafs einmal ein anscheinend vollständig reines Daturin (115° Schmelzpunkt) sich als optisch inactiv erwies. Ein Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten alkoholischen Atropin- (Daturin)-lösung verändert deren Drehungsvermögen nicht merklich. — Salzs. Atropinlösungen (1 : 100) geben mit Platinchlorid nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, mit Pikrinsäure eine gelbe Fällung, die sich beim Stehen in gelbe Blätter verwandelt; Goldchlorid, Jodkaliumquecksilber, Phosphormolybdänsäure und -wolframsäure und Jodkaliumcadmium geben starke Niederschläge; durch Jodkaliumjodlösung wird ein Perjodid gefällt, welches blaugrüne, metallglänzende Blättchen bildet. In Lösungen von 1 : 100000 verursachen nur noch Jodjodkalium und

(1) Ann. Chem. **208**, 196; Ber. 1881, 154; vgl. JB. f. 1880, 991. — (2) Dieselbe Ausbeute an reinem Atropin lieferten Rohatropine.

Phosphormolybdänsäure eine Ausscheidung; Platinchlorid und Pikrinsäure geben schon bei einer Verdünnung von 1 : 1000 keinen Niederschlag mehr. — *Atropin-(Daturin)-chloroplatinat*, $(C_{17}H_{23}NO_3, HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt nach Lüdecke monoklin (beobachtet $\infty P(110)$, bei Daturinplatinchlorid auch $\infty \bar{P} 2$; $-\bar{P}\infty(101)$ und $+P(111)$; $\beta = 76^0 31,4'$; a : b : c = 0,7229 : 1 : 0,4037; (110) : (110) = 109°51,7'; (111) : (111) = 138°58,8'; (110) : (111) = 115°46,2'). — *Salze. Atropin-(Daturin)-Goldchlorid*, $C_{17}H_{23}NO_3HCl$, $AuCl_3$, schmilzt nach Schmidt bei 136 bis 138° und krystallisirt in glanzlosen gelben Blättchen oder Nadeln von entweder rosettenförmiger Gruppirung oder moosförmiger Verzweigung. — Die Spaltungsproducte des Daturins beim Erhitzen desselben mit Barytwasser sind die nämlichen wie die des Atropins : Tropin, $C_9H_{15}NO$, und Atropasäure, $C_9H_8O_2$. — *Hyoscyaminplatinchlorid*, $(C_{17}H_{23}NO_3HCl)_2PtCl_4$, schmilzt bei 207 bis 210°, ist löslicher in Wasser wie Atropinchloroplatinat und hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in triklinen Krystallen mit den Winkeln 109°55', 99°48' und 139°48'. Das Hyoscyamin findet sich in den verdünnt-alkoholischen Lösungen, aus denen das Atropin krystallisirte.

Eine Mittheilung von O. Grothe (1) über die fabrikmäfsige Darstellung von *Homoatropin* (2) bringt nichts wesentlich Neues. Das Homoatropin wird in das bromwasserstoffs. Salz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt; die in den Mutterlaugen verbleibende Base wird als Goldchloriddoppelsalz (technisch?) gewonnen.

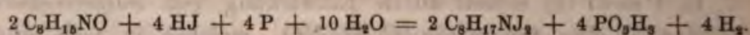
L. Pesci (3) erhielt durch Einwirkung von *Salpetersäure* auf *Atropin* das *Apoatropin*, $C_{17}H_{21}NO_2$, welches in farb- und geruchlosen Prismen vom Schmelzpunkt 60 bis 62° krystallisirt und sich wenig in Wasser, etwas reichlicher in Benzol und Amylalkohol, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol löst. Das *Sulfat*, $(C_{17}H_{21}NO_2)SO_4H_2 . 5H_2O$, besteht aus perlmutterglänzenden

(1) Chemikerzeit. 1881, 443 (Ref.). — (2) JB. f. 1880, 986. — (3) Gazz. chim. ital. **11**, 538 (Ausz.).

Blättchen; ferner wurden das *salzs.*, *salpeters.*, *jodwasserstoffs.*, *chroms.* uud essigs. Salz dargestellt. Bei 4stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° mit dem sechsfachen Gewicht rauchender Salzsäure zerfällt das Apoatropin in *Tropin*, *Isatropasäure* und *Atropasäure*; Pesci giebt ihm deshalb die Formel $C_6H_5C{\equiv}[{=}CH, {-}C_8H_{14}NO]$. Nach Malagola vergrößert Apoatropin die Pupille nicht, verlangsamt den Herzschlag und ruft, in mittlerer Dosis, eigenthümliche Convulsionen hervor.

Nach A. Ladenburg (1) ist *Hyoscinjodhydrat*, $C_{17}H_{23}NO_3 . HJ . 1^1/_2 H_2O$, in Wasser nur mäßsig löslich und krystallisirt daraus in kleinen, schwach gelblichen Prismen; dieselben sind nach Fock monosymmetrisch, hemimorph [a : b : c = 0,9383 : 1 : 1,3565; β = 85°20′; beobachtet (100), (001), (110), $(1\bar{1}\bar{1})$; (110) : $(\bar{1}10)$ = 93°50′; $(1\bar{1}\bar{1})$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = 103°20′]. *Bromwasserstoffs. Hyoscin*, $C_{17}H_{23}NO_3 . HBr + {}^1/_2 H_2O$ (bei 100° getrocknet; lufttrocken $3^1/_2 H_2O$), krystallisirt rhombisch, sphenoïdisch, hemiëdrisch [a : b : c = 0,6005 : 1 : 0,4112; beobachtet (110), (010), (100), (021), (101), $(1\bar{1}1)$; (110) : $(\bar{1}10)$ = 61°58′; (021) : $(0\bar{2}1)$ = 78°52′; $(1\bar{1}0)$: $(1\bar{1}0)$ = 51°26′]. Das jodwasserstoffs. Salz dreht in wässeriger Lösung die Polarisationsebene nach links.

Erhitzt man, nach A. Ladenburg (2), *Tropin* (4 Thle.) mit Jodwasserstoffsäure (14 Thln.) und amorphem Phosphor (1 Thl.) bis zum Verschwinden des letzteren auf 140°, so entsteht, wahrscheinlich folgender Gleichung gemäß, *Hydrotropinjodür* :



$$2\,C_8H_{15}NO + 4\,HJ + 4\,P + 10\,H_2O = 2\,C_8H_{17}NJ_2 + 4\,PO_3H_3 + 4\,H_2.$$

Aus der mit Wasser verdünnten und mit Natron abgestumpften Lösung scheidet sich das Hydrojodür in farblosen glänzenden Prismen ab, während Tropidinjodhydrat, welches aus dem Tropinsalz durch Wasserabspaltung entsteht, in der Mutterlauge bleibt (3). Fast ausschließlich bildet sich *Tropidin*, resp. Tropidinperjodid, wenn die Reduction bei 150° oder bei noch höherer

(1) Ber. 1881, 1870. — (2) Ber. 1881, 227, 1342. — (3) JB. f. 1880, 992.

Temperatur vor sich geht. Wird die wässerige Lösung des Hydrotropinjodürs mit Chlorsilber behandelt, so bleibt *Hydrotropinchlorojodür*, $C_8H_{17}NJCl$, in Lösung, welches sich mit *Goldchlorid* zu einem leicht zersetzlichen, in braunen Prismen krystallisirenden Salze und mit Platinchlorid zu einem *Chloroplatinate*, $(C_8H_{17}NJCl)_2PtCl_4$, vereinigt. Letzteres besteht aus kleinen, rothen, anscheinend octaëdrischen Krystallen. Erwärmt man die Lösung des Hydrotropinjodürs längere Zeit mit überschüssigem Silbernitrat und entfernt man aus der Lösung das Silber durch Salzsäure, so scheiden sich auf Zusatz von Pikrinsäure Prismen von der Zusammensetzung $C_8H_{17}N(C_6H_2[NO_2]_3O)_2$ H_2O ab (1). Das entsprechende *Goldsalz* besteht aus mikroskopischen gelben Krystallen; das *Platinsalz*, $(C_8H_{17}NCl_2)_2PtCl_4$, ist in Wasser sehr leicht löslich und mufs durch Alkohol-Aether abgeschieden werden. Beim Behandeln mit Kalihydrat liefert Hydrotropinjodür eine nicht unzersetzt destillirbare, in Wasser lösliche Base; wird dagegen Hydrotropinjodür in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, so bildet sich eine stark alkalische Lösung von *Metatropin*, $C_8H_{15}NO$. Letzteres erstarrt selbst bei — 30° nicht und siedet bei 237 bis 239°. Bei der Destillation mit Natronkalk giebt Tropin Methylamin, Trimethylamin (oder Allylamin?) und ölige Körper, aus denen ein bei 113 bis 115° siedender Kohlenwasserstoff, C_7H_8, Tropiliden, isolirt werden konnte, welcher sich auch bei der Zersetzung von Dimethyltropinjodid bildet (vgl. S. 954). — Ladenburg stellte ferner eine Reihe von Versuchen zur Synthese des Tropins resp. Hydrotropins an, welche jedoch nur Körper ergaben, die dem Tropin resp. Hydrotropin isomer waren oder eine ähnliche Zusammensetzung besafsen. — Bei längerem Erwärmen auf 80 bis 100° wird *Valerylenbromür* von wässerigem *Trimethylamin* aufgenommen und die dunkel gefärbte Lösung giebt, am besten nach vorhergehendem Behandeln mit Silberoxyd, mit Jodwasserstoffsäure einen Niederschlag von *Valerylentrimethylaminbromojodür*, $C_8H_{17}NJBr$, welcher aus Wasser in hellgelben glänzenden Prismen krystallisirt. Das

(1) Im Original steht $C_8H_{17}N_2(C_6H_2[NO_2]_3O)$, H_2O.

entsprechende *Goldsalz*, $C_8H_{17}NBrCl$, $AuCl_3$, besteht aus schwer löslichen glänzenden Blättchen, das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}NBrCl)_2$ $PtCl_4$. aus leicht löslichen Prismen. — *Collidin* lieferte bei der *Reduction* mit Jodwasserstoff und Phosphor ein in braunblauen Prismen krystallisirendes *Polyjodid*, $C_8H_{12}NJ_3$, aus dem sich Collidin wieder abscheiden liefs. (Zum *Nachweis* von Collidin empfiehlt überdiefs Ladenburg das *Pikrat*, welches aus Wasser in regelmäfsigen, vierseitigen Tafeln krystallisirt.) Auch *Tropidin* giebt unter gleichen Umständen wie Collidin nur ein *Perjodid*, $C_8H_{14}NJ_3$, welches sich aus verdünntem Alkohol ölförmig ausscheidet und erst nach längerem Stehen zu braunen Prismen vom Schmelzpunkt 92 bis 93° erstarrt. — Durch *Silberoxyd* wird Tropin in wässeriger Lösung oxydirt; es entsteht hierbei eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base. — *Jodallyl* und *Bromallyl* reagiren lebhaft auf *Piperidin*, doch konnte ein *Allylpiperidin* nicht in reinem Zustande erhalten werden; das basische Product gab bei der Oxydation weder Tropin noch Tropidin. — *Piperidinchinolin* aus Piperidin, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol darzustellen gelang gleichfalls nicht; das Piperidinchinolin müfste dieselbe Zusammensetzung wie Tropidin haben. — *Epichlorhydrin* wirkt wie Jodallyl heftig auf Piperidin; das feste Reactionsproduct verflüssigt sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° und giebt dann beim Verseifen mit Kalihydrat eine dem *Tropidin* ähnlich zusammengesetzte Base (68,9 Proc. C; 11,75 Proc. H). Das Chloroplatinat derselben ist leicht löslich und krystallisirt gut (30,6 Proc. Pt, 24,7 Proc. C, 4,6 Proc. H); das Goldsalz und das Pikrat lösen sich schwer. — *Bromallylalkohol* reagirt erst bei 150° auf *Piperidin;* das Einwirkungsproduct lieferte beim Verseifen eine über 200° siedende Base; da ihr Goldsalz und Pikrat schwer löslich sind, so ist sie nicht mit Tropin identisch. — *Aethylpiperidin* und *Methylenjodür* vereinigen sich beim Erhitzen auf 80 bis 100° in molekularen Mengen, unter Bildung von *Aethylpiperidinmethylenjodür*, welches aus Wasser in gelben Blättchen von der Zusammensetzung $C_8H_{17}NJ_2$ krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt unter kochendem

Wasser. Das durch Vermittlung von Chlorsilber dargestellte *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}NJCl)_2PtCl_4$, besteht aus orangerothen Krystallen; das hellgelbe, klein krystallisirende *Goldsalz* hat die Zusammensetzung $C_8H_{17}NJCl, AuCl_3$. — *Dimethylpiperidinjodür*, $C_7H_{15}NJ_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Jod (6,7 Thln.) und Dimethylpiperidin (3 Thln.) in Chloroformlösung; es scheidet sich als farbloser Niederschlag ab. Unter stürmischer Gasentwicklung bildet es sich auch beim Erwärmen von *Dimethylpiperidin* mit *Aethylenjodür*. Das *Golddoppelsalz*, $C_7H_{15}NJCl, AuCl_3$, krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen. Durch Silberoxyd wird Dimethylpiperidinjodür in *Dimethylpiperideïn* $C_7H_{13}N$ übergeführt, eine bei 137° bis 140° siedende Base, deren *Chloroplatinat* $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ leicht lösliche hellrothe Prismen bildet und deren *Goldsalz* $C_7H_{13}NHClAuCl_3$ aus heifsem Wasser in feinen gelben Nadeln anschiefst. — *Dimethylpiperidin* (vergleiche diesen Bericht, Seite 951) wird dargestellt, indem man in eine abgekühlte Lösung von 8,5 Thln. Piperidin und 10 Thln. Kalihydrat in 20 Thln. Alkohol nach und nach für 1 Mol. Piperidin 3 Mol. Jodmethyl einträgt. Die abgesaugte Krystallmasse liefert beim Verseifen fast die theoretische Menge von Dimethylpiperidin (Siedepunkt 115 bis 118°). — *Dimethylpiperidinmethylenjodür*, $C_8H_{17}NJ_2$, entsteht leicht aus Dimethylpiperidin und Methylenjodür; doch bei der Vereinigung darf die Temperatur 55° nicht überschreiten, da sich sonst die Masse unter Zersetzung schwärzt. Das Jodür krystallisirt in compacten Prismen und schmilzt unter heifsem Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}NJCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in orangerothen glänzenden Nadeln; das *Goldsalz*, $C_8H_{17}NJClAuCl_3$, scheidet sich ölig ab, erstarrt jedoch schnell zu kleinen gelben Krystallen; beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich. Durch Silberoxyd wird der Verbindung $C_8H_{17}NJ_2$ das Jod nur zum Theil entzogen. — *Propylpiperidin* und *Isopropylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, sind stark narcotisch riechende, bei 149 bis 150° siedende Basen.

Nach G. Merling (1) vereinigen sich *Jodmethyl* und

(1) Ber. 1881, 1829.

Tropin sehr lebhaft unter Wärmeentwicklung zu *Jodmethyltropin*, $C_8H_{15}NO$, CH_3J, und zwar entsteht diese Verbindung bei einem Ueberschusse sowohl von Jodäthyl als auch von Tropin. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in glänzenden luftbeständigen Prismen, die sich in Alkohol nur schwer lösen und beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° unverändert bleiben. Das entsprechende *Chloroplatinat*, $(C_8H_{15}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in orangegelben Prismen ab. Durch Silberoxyd wird Tropinmethyljodür in wässeriger Lösung in *α-Methyltropin*, C_8H_{14} CH_3NO, übergeführt, ein zähflüssiges Oel, welches nach Merling bei 240 bis 245° unter theilweisem Zerfall in Trimethylamin und nicht näher untersuchten Verbindungen siedet. Nach A. Ladenburg (2), der Merling's Versuche bestätigte und besonders die Zersetzung der Methyltropine eingehender studirte, siedet α-Methyltropin bei 243°; es ist in Wasser leicht löslich und fast geruchlos. Sein leicht reducirbares *Golddoppelsalz*, $(C_9H_{17}NOHCl)_2AuCl_3$, scheidet sich anfangs ölförmig ab und erstarrt nach und nach zu gelben Prismen. α-Methyltropin und Jodmethyl vereinigen sich sehr heftig zu *Dimethyltropinjodür*, $C_8H_{14}(CH_3)NO \cdot CH_3J$, welches sich in warmem Alkohol leicht löst und aus Wasser, nach dem Reinigen mit Thierkohle, in farblosen zerfliefslichen Nadeln krystallisirt. Das correspondirende *Chloroplatinat*, $(C_9H_{17}NO, CH_3Cl)_2PtCl_4$, besteht aus gelben Krystallen, die sich bei 100 bis 110° braun färben. Beim Behandeln mit Silberoxyd in wässeriger Lösung bilden sich aus Dimethyltropinjodür Trimethylamin, *Tropiliden*, C_7H_8, *Tropilen*, $C_7H_{10}O$, und wahrscheinlich mit diesen polymere Verbindungen. — Bei der Zerlegung (3) von Methyltropin, Methyltropinchlorid und -jodid entsteht nur Dimethylamin, bei den beiden letzteren Verbindungen neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Substanzen; die Zersetzung des Dimethyltropinjodids liefert nur *Tropiliden*.

(1) Daneben entsteht Trimethylamin und ein pfeffermünzartig riechendes Oel. — (2) Ber. 1881, 2126, 2403; Compt. rend. **93**, 517; vgl. S. 950 f.. — (3) Nähere Angaben fehlen Ber. 1881, 2129.

Letzteres siedet bei 113 bis 115°, ist in Wasser unlöslich, riecht wie Toluol und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,91. Es addirt leicht Brom; mit ammoniakalischem Kupferchlorür giebt es keinen Niederschlag, besitzt demnach keine propargylähnliche Constitution. — *Tropilen*, $C_7H_{10}O$, läfst sich am besten durch Zersetzung von *Methyltropidinjodür* mittelst Kalihydrat erhalten, wobei es neben Dimethylamin und wahrscheinlich Tropin und Tropidin entsteht: $C_8H_{13}NCH_3J + KHO = KJ + C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2$. *Tropidin* gewinnt man nach Ladenburg am zweckmäfsigsten aus Tropin und concentrirter Schwefelsäure, doch beschreibt Er die Methode nicht näher. Methyltropidinjodür krystallisirt gut. *Tropilen*, $C_7H_{10}O$, siedet bei 181 bis 182°, besitzt bei 0° das spec. Gewicht 1,01 und ist in Wasser unlöslich. Sein Geruch erinnert gleichzeitig an den von Aceton und Bittermandelöl oder an den von Suberon (1). Es giebt einen Silberspiegel und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Mit *Methylamin* liefert es keine wohlcharakterisirten Producte; in wässerigem *Dimethylamin* löst es sich allmählich auf, unter Bildung von *β-Methyltropin*, $C_9H_{17}NO$ (2), welches nach Concentration der Lösung im Vacuum durch Destilliren gewonnen werden kann. Da es sich in Wasser und in Säuren nicht vollständig löst, enthält es wahrscheinlich durch Dissociation wieder entstandenes Tropilen. Die *Goldchloridsalze* der Methyltropine sind einander sehr ähnlich; das der *α*-Verbindung verharzt bei längerem Aufbewahren. Die sehr leicht löslichen *Chloroplatinate* krystallisiren nur schwer. Durch gasförmiges Chlormethyl wird *α*-Methyltropin in salzs. Salze von Basen übergeführt, welche letztere bei 170 bis 220° sieden und sich in Wasser schwer lösen; *β-Methyltropin* wird dagegen durch Chlormethyl glatt in Tropilen und Dimethylamin gespalten; Ladenburg giebt demselben deshalb die Formel $[C_7H_{10}(OH)]\text{-}N{=}(CH_3)_2$. — *Suberon* konnte durch Wasserstoffentziehung ebensowenig in

(1) Suberon liefert keinen Silberspiegel und reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Erwärmen nicht. — (2) Vgl. diesen JB. S. 954.

Tropilen übergeführt werden, wie dieses durch Wasserstoffzufuhr in Suberon. Ein Bromadditionsproduct des Suberons gab beim Behandeln mit Kalihydrat eine bei 180 bis 185° siedende Verbindung $C_7H_{12}O$; durch Natriumamalgam entstand aus Tropilen ein über 300° siedendes Oel, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ein Harz. — *Tropidin* ist in warmem Wasser weniger löslich als wie in kaltem (1).

C. Bodewig (2) veröffentlicht Krystallmessungen von *Tropidinchloroplatinat* und *Tropinchloroplatinat* (3).

Auf Bemerkungen von K. Kraut (4) zur Geschichte des *Tropins* sei verwiesen.

A. Schneider (5) hat eine gröfsere historisch-kritische Arbeit über das *Aconitin* mitgetheilt, aus welcher vor allem hervorgeht, dafs die Aconitine verschiedenen Ursprungs und auch die aus den nämlichen Wurzeln nach verschiedenen Methoden dargestellten Aconitine in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nur wenig Uebereinstimmung zeigen und wahrscheinlich aus Gemengen bestehen. Bezüglich der Darstellung empfiehlt Schneider, hohe Temperaturen, Einwirkung von Mineralsäuren und von Ammoniak, Reinigen mit Thierkohle zu vermeiden und möglichst unter Abschlufs der Luft zu arbeiten (6). Als beste Methode hat sich nach Ihm die von Duquesnel (7), dann die von Hottot und Liégeois erwiesen (8). Auf die eingehende Beschreibung der verschiedenen zum Theil abgeänderten Darstellungsmethoden und auf eine tabellarische Zusammenstellung der Reactionen von deutschen, englischen und französischen Aconitinen sei verwiesen. Ein sicheres Merkmal zur Unterscheidung deutschen und englischen Aconitins giebt es überdiefs nach Schneider nicht.

J. Hertel (9) veröffentlicht eine längere Arbeit über das

(1) JB. f. 1880, 993. — (2) Zeitschr. Kryst. **5**, 566, 568. — (3) Vgl. JB. f. 1880, 990, 993. — (4) Ber. 1881, 2674. — (5) Arch. Pharm. [3] **19**, 327. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 899, 902, 904; f. 1879, 823. — (7) JB. f. 1871, 784; f. 1872, 769. — (8) Dorvault, l'officine; vgl. auch JB. f. 1863, 450 und Husemann u. Hilger, Pflanzenstoffe, 1882, **1**, 625. — (9) Russ. Zeitschr. Pharm. **20**, 245, 263, 281, 299, 317; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 496.

Colchicin und einige Derivate desselben. Zur Darstellung des ersteren zieht Er die nicht zerkleinerten, möglichst frischen und jungen Colchicumknollen mit Weingeist aus, behandelt den Extract mit Magnesia und destillirt dann den Alkohol im Vacuum ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und nun das Alkaloïd und Colchicoresin in Chloroform aufgenommen. Zur Reinigung und Trennung vom Colchicoresin löst man das Colchicin in Wasser auf und läßt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das Colchicin wird so als hellgelbes oder farbloses amorphes Pulver erhalten von höchst schwacher alkalischer Reaction. Nach Hertel ist es ein sehr indifferenter Körper; es schmilzt bei 145° und ist optisch inactiv. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Luftabschluß wird es sehr glatt in *Colchiceïn* verwandelt : $C_{17}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{21}NO_5 + H_2O$; bei Zutritt der Luft bildet sich auch *Colchicoresin* : $3(C_{17}H_{23}NO_6) = C_{51}H_{60}N_2O_{15} + NH_3 + 3H_2O$, und aus diesem *β-Colchicoresin* : $2(C_{51}H_{60}N_2O_{15}) = 3(C_{34}H_{39}NO_{10}) + NH_3$. Neben diesen beiden harzartigen, in Wasser schwer löslichen Substanzen, welche noch dieselbe Giftigkeit wie Colchicin und Colchiceïn besitzen, entsteht ein leichtlöslicher amorpher Körper, von vielleicht der Zusammensetzung $C_{51}H_{76}N_2O_{32}$. — *Colchiceïn*, $C_{17}H_{21}NO_5 . 2H_2O$, krystallisirt in rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 150°; es dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links $[\alpha_{[D]} = -31,6°]$. — In den Colchicumknollen findet sich auch ein gährungsfähiger, nicht krystallisirender Zucker, welcher Kupferoxyd reducirt.

Nach J. U. Lloyd (1) vereinigen sich gleiche Theile von *Berberin* und *Thymol* beim Zusammenreiben zu einer zähflüssigen Masse, die sich in Alkohol mit tief orangerother Farbe löst und in Wasser ganz unlöslich ist. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt eine syrupartige Masse, aus der sich allmählich Krystalle einer neuen Verbindung absetzen.

Nach A. Christensen (2) erhält man bei der Werthbe-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 318. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. **20**, 621; Pharm. J. Trans. [3] **12**, 400; vgl. JB. f. 1878, 1083.

stimmung von Pilocarpinpräparaten nach der Pöhl'schen Methode (1) (Wägen des Phosphormolybdänsäureniederschlages) zu hohe Resultate; der umgekehrte Fall tritt ein, wenn man das Pilocarpin aus den alkalischen Lösungen mit Chloroform auszieht, dann vom Chloroform befreit und bei 100° trocknet. Christensen empfiehlt, das Pilocarpin als *Goldsalz*, $C_{13}H_{34}N_4O_4$, 2 $AuCl_4H$, zu wägen (bei 100° getrocknet) und für die Werthbestimmung auch physiologische Versuche anzustellen. Indefs verhalten sich in letzterer Beziehung nach Ihm Extracte von falschen Jaborandiblättern, in denen wenig oder kein Pilocarpin vorhanden ist, fast ebenso wie die echten Pilocarpinpräparate.

Auch (JB. f. 1880, 1073) P. N. Arata (2) wendet sich gegen die Behauptung von Wulfberg, *Aspidospermin* und *Paytin* seien identisch; Er giebt eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften beider Alkaloïde (3).

C. L. Dewis' (4) Mittheilung über die Extraction des *Mutterkorns* bringt im Wesentlichen nur Bekanntes, ohne die neueren Arbeiten über *Ergotin* resp. Ergotinin zu berücksichtigen (5).

Das „Pharmaceutical Journal u. s. w." bringt Auszüge resp. Uebersetzungen folgender bereits besprochener Arbeiten: E. Harnack und H. Meyer (6), Alkaloïde der *Jaborandiblätter*; O. Hesse, über *Aspidosperma Quebracho* (7).

Liversidge (8) hat das *Piturialkaloïd* eingehender untersucht (9). Nach Ihm besitzt das *Piturin* die Formel C_6H_8N; es ist flüssig, wenig schwerer als Wasser und mit diesem mischbar; die so entstandenen Lösungen trüben sich beim Erwärmen

(1) JB. f. 1880, 993, 1075. — (2) Gazz. chim. ital. **11**, 246 (Ausz.). — (3) JB. f. 1878, 916; f. 1879, 830; f. 1880, 1073. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 519. — (5) JB. f. 1878, 914; f. 1879, 828; vgl. auch JB. f. 1877, 943, 944. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **11**, 551; vgl. JB. f. 1880, 993, 1124. — (7) Pharm. J. Trans. [4] **11**, 589; vgl. JB. f. 1880, 1073. — (8) Monit. scientif. [3] **11**, 774; Chem. News **43**, 124, 138. — (9) JB. f. 1878, 915; f. 1879, 791.

nicht und reagiren alkalisch. Das frisch präparirte Alkaloïd ist farblos und riecht nicotinähnlich, an der Luft bräunt es sich schnell und nimmt einen Geruch an, der an den des Pyridins erinnert. Der Geschmack ist scharf und stechend. Der Siedepunkt des Alkaloïds liegt bei 243 bis 244°. Zur Darstellung des Piturins arbeitet man nach der für die Gewinnung flüchtiger Alkaloïde üblichen Methode; das Alkaloïd wird durch angesäuertes Waſser den Pflanzentheilen entzogen, aus den concentrirten Lösungen wieder abgeschieden, destillirt, in Salz verwandelt, wieder in Freiheit gesetzt u. s. w. Die Destillationen führt man im Wasserstoffstrome aus. Die *Salze* des Piturins zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösung, indem sich das Alkaloïd verflüchtigt; nur das *Oxalat* konnte krystallisirt erhalten werden, doch auch nicht frei von Oxalsäure. Von Doppelsalzen sind dargestellt : das *Chloroplatinat*, welches in orangerothen Octaëdern krystallisirt, eine constante Zusammensetzung indessen nicht zu haben scheint (34,1 bis 38,4 Proc. Pt), und das *Quecksilberchloridsalz*, $(C_8H_8N)_2HCl . 5 HgCl_2$, in rhombischen Prismen krystallisirend. Eine Lösung des Alkaloïds in concentrirter Salzsäure färbt sich beim Erwärmen röthlich; Goldchlorid giebt sowohl in der wässerigen als auch in der salzs. Lösung der Base einen röthlichweiſsen Niederschlag; die Fällung, die Piturin in Kupfersolution erzeugt, löst sich in überschüssigem Piturin nicht wieder auf; Gerbsäure veranlaſst in wässerigem Piturin eine grauweiſse Fällung, Jodquecksilberkalium einen weiſsgelben Niederschlag, der sich in heiſser Salzsäure löst und dann beim Erkalten wieder erscheint; beim Erwärmen des Piturins mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat färbt sich die Flüssigkeit braun, dann grün; gegen Pikrinsäure, Phosphor, Wolframsäure und Phosphormolybdänsäure verhält sich Piturin wie Nicotin. Auf Zusatz ätherischer Jodlösung zu ätherischem Piturin scheiden sich rothe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 110° ab; behandelt man die alkoholische Lösung mit kalter Natronlauge, so macht sich Jodoformgeruch, nicht aber der Geruch der Base bemerkbar. — Die Pflanze, welche das Piturin enthält, ist wahr-

scheinlich Anthocercis Hopwoodii (Duboisia Hopwoodii, D. Picturi). Ein ähnliches Alkaloïd soll sich auch in *Duboisia myoporoides* finden (vgl. S. 946). Feste Alkaloïde kommen in der Pituripflanze nicht vor.

W. A. Shenstone (1) glaubt nachgewiesen zu haben, daſs in den Früchten von *Nux vomica* in der That nur zwei *Alkaloïde* vorkommen. Nach Ihm ist das *Igasurin* (2) wahrscheinlich nichts anderes als ein noch unreines Brucin. Zur *Darstellung* von *strychninfreiem Brucin* empfiehlt Shenstone eine Methode, bei welcher alles Erwärmen mit verseifenden Mitteln ausgeschlossen bleibt; auf diese Art will Shenstone den Nachweis führen, daſs das Brucin in den Brechnüssen als solches enthalten sei. Die gepulverten Früchte werden mit Alkohol, dem $^1/_6$ Thl. Wasser zugefügt ist, ausgezogen; den dicklichen Extract verdünnt man mit Wasser und giebt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu; die aus dem Filtrat durch Soda abgeschiedenen Alkaloïde nimmt man erst in Chloroform auf und dann entzieht man sie diesem wieder durch verdünnte Schwefelsäure. Wird nun diese Lösung Ammoniakdämpfen ausgesetzt, so scheidet sich ein Theil der Alkaloïde krystallisirt aus; diese Krystalle extrahirt man mit Alkohol; das beim Verdunsten der Lösung Hinterbleibende wird zuerst in das Sulfat, aus diesem in das jodwasserstoffs. Salz übergeführt und das letztere zersetzt man nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch Soda; das Alkaloïd nimmt man nun abermals in Chloroform auf, diesem entzieht man es wieder durch verdünnte Schwefelsäure und fällt es dann durch Ammoniak. Auf die Einzelnheiten dieser Methode muſs verwiesen werden. — Durch Erhitzen von Brucin mit alkoholischem Natriumalkoholat hat Shenstone in sehr geringer Ausbeute eine krystallisirende Substanz erhalten, von der Er auf Grund einer sehr mangelhaft stimmenden Kohlen- und Wasserstoffbestimmung annimmt, sie sei ein *Hydrobrucin*, $C_{23}H_{28}N_2O_5$. Auf die nähere Beschreibung dieses sogenannten Hydrobrucins sei gleichfalls verwiesen.

(1) Chem. Soc. J. **39**, 453. — (2) JB. f. 1878, 913.







